Mikroemulsionen und deren Verwendung als Kraftstoff

Die Erfindung betrifft Mikroemulsionen, die eine charakteristische Nanostruktur von alternierenden kontinuierlichen hydrophilen und hydrophoben Domänen aufweisen. Derartige Mikroemulsionen dienen als Kraftstoffe, die eine Verbrennung bislang unerreichter Schadstoffarmut und Effizienz erlauben.

Hintergrund der Erfindung

Die Verbrennung von fossilen, rohölbasierten Kraftstoffen stellt in vielfacher Hinsicht Probleme dar. Der Weltölverbrauch liegt derzeit bei ca. 3,5 Mrd. t, wobei ca. 90% für die Nutzung als Kraft- und Heizstoffe entfallen. Autotreibstoffe, Kraftwerksbrennstoffe, Schiffstreibstoffe und Flugzeugtreibstoffe stellen hierbei den größten Anteil.

Die weltweiten Ölvorräte würden jedoch bei einem gleich bleibenden Verbrauch nur noch ca. 50 – 100 Jahre ausreichen, so dass es einen sehr großen Bedarf an effizienteren Verbrennungsverfahren besteht.

Effizientere Verbrennungsverfahren sind auch erforderlich, um den Ausstoß an CO_2 als Verbrennungsprodukt zu senken. In der Erdatmosphäre reflektiert CO_2 die von der Erdoberfläche emittierende Wärmestrahlung. Der hohe Ausstoß an CO_2 gilt daher als Hauptursache des Treibhauseffekts.

Ein weiteres Problem bei der Verbrennung von herkömmlichen Treibstoffen ist die Emission von Schadstoffen, welche auch durch neuartige Einspritz- und Verbrennungstechniken sowie Kraftstoffzusätze nicht vollständig eliminiert werden kann.

Gerade im motorisierten Straßenverkehr bereitet die Luftbelastung durch Schadstoffe wie Stickoxide (NO_x), Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoffe (HC) und Rußpartikel (PM) sowie Vorläufersubstanzen, welche die Ozonbilanz negativ beeinflussen, große Probleme. Diese Probleme können durch moderne

2

Abgasnachbehandlungstechniken wie Autoabgaskatalysatoren nur teilweise gelöst werden. So kann Diesel zwar effizienter als andere Kraftstoffe verbrannt werden, führt dabei aber zu erheblicher Rußpartikelbildung. Technisch bedingt wird bei Dieselfahrzeugen derzeit keine Abgasnachbehandlung zur Entfernung von NO_x eingesetzt.

Auch die Belastung der Atmosphäre mit Schadstoffen durch den Flugverkehr ist ein bisher ungelöstes Problem.

Zur effizienteren Nutzung fossiler Energiequellen wird an der Entwicklung verbesserter Verbrennungstechniken wie z.B. der Verbesserung Kraftstoffeinspritzung Verbrennungsmotoren gearbeitet. Verbesserte in Verbrennungsverfahren haben jedoch häufig schlechteres Schadstoffemissionsverhalten zur Folge. Aufgrund thermodynamischer Gesetzmäßigkeiten wird die Effizienz von Verbrennungskraftmaschinen durch Erhöhung der Verbrennungstemperatur gesteigert. Eine Erhöhung der Verbrennungstemperatur führt jedoch oftmals zu erhöhtem Schadstoffausstoß, insbesondere von NOx.

Eine Möglichkeit zur gleichzeitigen Verbesserung der Verbrennungseffizienz und des Schadstoffemissionsverhaltens ist die Verwendung von speziellen Kraftstoffen, insbesondere von Kraftstoffen, die aus einer Mischung einer wässrigen und einer nicht-wässrigen Phase bestehen, also beispielsweise Wasser in Öl (W/O) Emulsionen. Solche Kraftstoffe erlauben einen effizienten Verbrennungsprozess trotz vergleichsweise niedriger Verbrennungstemperaturen.

Ein Kernpunkt der Verwendung dieser besonderen Kraftstoffe ist die positive Wirkung der Wasserzugabe auf die Verbrennung durch den Dampfmaschineneffekt des verdampfenden Wassers. Hiermit ist gemeint, dass Wasser aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand überführt wird und dabei zusätzlich zu den Verbrennungsgasen den Kolben treibt. Durch die Verdampfung des Wassers wird aufgrund der Verdampfungsenthalpie die Temperatur im Verbrennungsraum verringert, wodurch eine Reduzierung der Schadstoffe NOx und CO, HC und PM ("particular matter", Rußpartikel) in den Abgasen erreicht wird.

3

Der Einsatz von Emulsionen aus Öl und Wasser in verschiedenen Verbrennungsprozessen ist bereits vielfach erprobt worden. Hauptnachteil von derartigen Emulsionen ist ihre Instabilität, überdies ist ihr Wasseranteil nicht variabel und nur sehr klein.

Bekannt sind Formulierungen, die als kinetisch stabilisierte Mikroemulsionen beschrieben werden. Auch der Einsatz von thermodynamisch stabilen Mikroemulsionen wurde bereits beschrieben. Bei diesen handelt es sich um nicht Mikroemulsionen optimale (W/O)aus im Treibstoff vorliegenden, wassergeschwollenen Mizellen. Es handelt sich also um Mikroemulsionen mit genau einer kontinuierlichen Phase. Daher ist der Wasseranteil in die bisher bekannten Treibstoff-Mikroemulsionen eher klein und beträgt oft nicht mehr als 20%. Mikroemulsionen mit höheren Wasseranteilen weisen häufig hohe oder teure Emulgatorenanteile auf. Ferner beinhalten viele Formulierungen große Anteile (bis zu 20%) an Alkoholen.

Die meisten bekannten Waterfuel-Mischungen weisen als Mikrostrukturierung nur Wasser-in-Öl-Mizellen auf und stellen keine optimalen, bikontinuierlichen Mikroemulsionen dar. Bei vielen Erfindungen besteht das Problem, dass nur wenig Wasser emulgiert werden kann. Außerdem fehlt Verbrennungsoptimierung die Technik, den Wasseranteil der Mischung beliebig einzustellen. Betrachtet man die Zusammensetzung der bekannten Waterfuel-Mischungen genauer, so handelt es sich häufig nicht um Waterfuel - Emulsionen mit Alkoholsondern nur Alkoholfuel-Emulsionen um Wasserzusätzen. Oft entsteht durch die hohe Fugazität des Ethanols das zusätzliche Problem, dass Ethanol, aber auch andere leicht flüchtigere Substanzen vermehrt aus der Mischung in die Gasphase getrieben werden.

US 4,744,796 beschreibt Wasser/Kraftstoff-Mikroemulsionen mit Diesel, Benzin, Heizöl und Kerosin als Ölkomponente, welche bei hoher Salztoleranz über einen breiten Temperaturbereich maximal von -10°C bis +70°C stabil einphasig und klar sind. Der Anteil der wässrigen Komponente aus Wasser und/oder Methanol beträgt 3 bis 40%. Als Cotensid wird tert-Butylalkohol (TBA, 1-20%, mit Methanol bis zu 30%) zu einem oder mehreren kationischen, anionischen, amphoteren und nichtionischen Tensiden (2-20%) hinzugefügt. Als amphotere Tenside werden Betaine mit verschiedenen C-Kettenlängen (11-17) und als nichtionische Tenside ethoxylierte Alkohole (C_iE_j), Alkylphenole und Carboxylate

4

eingesetzt. Quaternäre Ammoniumsalze werden als kationische und Fettsäuren als anionische Tenside verwendet. Bei diesen Wasser/Kraftstoff-Mikroemulsionen handelt es sich um für diesen Zweck nicht optimale, nicht bikontinuierliche O/W-Mikroemulsionen. Des weiteren wird in diesem Patent TBA als obligatorisches Cotensid verwendet.

US 4,158,551 beschreibt eine Emulsion aus Benzin, Wasser und nichtionischen Tensiden, um bei der Verbrennung umweltschädliche Abgase zu minimieren. Die Mischung beinhaltet bis zu 22% Wasser und wird durch 1-3,.5% Tenside stabilisiert. Es handelt sich bei den Tensiden im Wesentlichen um ethoxylierte Alkylphenole mit 1,5-30 mol Ethylenoxid pro mol Nonylphenol. Eine solche Emulsion ist allerdings thermodynamisch instabil.

US 6,302,929 beschreibt wasserreiche Treibstoffe, welche im Gegensatz zu den meisten anderen bekannten Emulsionen auf zweiphasigen wasserkontinuierlichen (O/W) - Emulsionssystemen beruhen. Diese Treibstoffe bieten gegenüber reinen Kohlenwasserstoffen den Vorteil, dass sie außerhalb der Verbrennungskammer nicht entzündlich sind. In den beschriebenen Mischungen können 20 - 80% Wasser emulgiert werden. Im Weiteren enthalten die Emulsionen 2-20% Alkohole, kleine Mengen (0,3-1%) nichtionischer Tenside (C_iE_j, Alkylglucoside, Igepal CO-630), sowie geringfügige Anteile Polyorganosiloxane. Bei der Kraftstoffkomponente handelt es sich um Benzin, Kerosin, Diesel, synthetische und biologische Treibstoffe, welche effektiver als die reinen Kohlenwasserstoffe verbrannt werden können. Der hohe Wasseranteil senkt Verbrennungstemperatur so stark ab, dass die Emission von Schadstoffen reduziert wird (CO: -50%). Die beschriebene Präparation der Mischungen ist jedoch schwierig durchzuführen und die Verbrennungszusammensetzung dürfte in der Anwendung erheblich variieren. In der Praxis müssen zudem die Motoren für zweiphasige Gemische stärker modifiziert werden ("rotary engines") als für einphasige Gemische.

EP 0475620 beschreibt temperaturunempfindliche Diesel-, Benzin- und Kerosin-Mikroemulsionen und deren schadstoffarme Verbrennung. Dabei beinhalten die Mischungen bis zu 30% Wasser, wobei dieses teilweise oder ganz durch Methanol, Ethanol oder Propanol ersetzt werden kann. Neben einer Vielzahl von

5

Additiven (beispielsweise Ammoniumnitrite, -nitrate, und -halogenate sowie Halogensäuren und organische Verbindungen) zur Verbesserung der Verbrennungsparameter wird eine umfangreiche Auswahl an Emulgatorsystemen beschrieben, welche als Kombinationen aus mindestens zwei verschiedenen Tensiden eingesetzt werden. So werden neben zahlreichen ionischen Tensiden (C₈-C₃₀-Ketten mit und ohne Verzweigung/Ring) mit verschiedenen Kopfgruppen (u.a. Alkalimetalle, -SO₃H, -NH₃ sowie alkyliertes, alkanoyliertes, ethoxyliertes oder sulfoniertes Ammonium) auch eine Reihe von nichtionischen Tensiden (beispielsweise CiEi, Igepale, ethoxylierte Alkylphenole) verwendet. Dabei wird nicht nach ionischen und nichtionischen, sondern nach hydrophilen und lipophilen Tensiden unterschieden (Phasenzustand 2 bzw. $\overline{2}$ bei T=20°C, $\Phi=\alpha=0.5$ und γ =0,02). Daneben wird ein breites Spektrum an Cotensiden (mittelkettige Alkohole, Glykolether und Ether) eingesetzt. Beschrieben werden einphasige, durchsichtige Mikroemulsionen. Einphasige Mikroemulsionen mit 2% Tensid sind jedoch optisch trüb, daher kann vermutet werden, dass die optisch klaren Mikroemulsionen mehr als 10% Tensid enthalten müssen. Solche Mischungen mit einem nledrigen Wasser/Tensid-Verhältnis sind für die wirtschaftliche Anwendung nicht ausreichend effizient.

US 5,669,938 beschreibt einphasige W/O - Emulsionen aus Diesel und 1-40% Wasser und Tensid zur Schadstoffreduzierung (CO, NO_x, HC, Ruß, PM). Zentrales Kennzeichen ist die Verwendung organischer Alkylnitrate. Als Alkylreste dienen lineare Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von 5 bis 10 C-Atomen sowie verzweigte Kohlenwasserstoffe, insbesondere der 2-Ethylhexylrest.

US 4,451,265 beschreibt einphasige, klare Kraftstoff/Wasser-Mikroemulsionen, welche hohe Stabilitäten bei tiefen Temperaturen aufweisen. Bei der nicht aufgeklärten Mikrostruktur wird die Existenz von W/O-Mizellen vermutet. Die Mischungen bestehen aus Diesel (34-99%), Wasser (0,1-6%), Alkohol (0,5-42%) und einem Tensidsystem (0,5-58%). Als Alkohole, die den weitaus größeren Anteil der wässrigen Phase stellen (Ψ_{Eth} =70-95%), werden vor allem Ethanol, aber auch Methanol und Propanol verwendet. Der Wasseranteil in der Emulsion ist auf maximal 6% beschränkt. Beschrieben werden Mikroemulsionen mit technischen Tensiden, welche einen hydrophilen N,N-Dimethylethanolamin-Kopf

6

und einen hydrophoben Fettsäurerest mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 9 bis 22 Atomen besitzen, insbesondere Fettsäuren der Sojabohne.

US 4,451,267 beschreibt Mikroemulsionskraftstoffe aus pflanzlichen Ölen. Als pflanzliche Öle werden vor allem Sojaöl, aber auch viele andere Öle, beispielsweise Rapsöl verwendet. Die wässrige Komponente der wasserarmen Mikroemulsionen besteht zum großen Teil aus Methanol, Ethanol oder Propanol (Ψ_{Eth} =70-95%). Als Tenside werden mit langkettigen Fettsäuren trialkylierte Amine verwendet, welche durch große Mengen an Butanol als Cotensid (ca. 20%) ergänzt werden. Auch hier werden als Mikrostrukturierung W/O-Mizellen angenommen.

US 4,002,435 beschreibt W/O-Emulsionen mit Benzin, welche über einen weiten Temperaturbereich stabil einphasig sind und auf großen Alkoholanteilen (0,1-20%) basieren. Als Alkohole werden Methanol, Ethanol und Isopropanol eingesetzt. Die Emulsionen beinhalten nur wenig Wasser (0,1-10%) und eine Mischung aus organischen Oleat-, Linolat- und Stearatsalzen, Ölsäure sowie phenolierte und ethoxylierte Fettalkohole.

US 4,599,088 beschreibt Benzin-Emulsionskraftstoffe mit 2-10% Alkohol, wie beispielsweise Methanol, Ethanol, Isopropanol oder TBA. Die Formulierungen enthalten jedoch nur 0,1-0,5% Wasser. Die Mischungen beinhalten 0,1-3,0% Tenside, und zwar ausschließlich nichtionische Alkylphenole und C_iE_j -Tenside, wobei i=9-24 und j=6-10 beträgt. Die Mischungen werden als einphasige Mikroemulsionen des Typs W/O (Mizellen) bezeichnet. In Ihnen kann allerdings nur wenig Wasser gelöst werden. Größere Zugaben von Wasser führen zu einer Wasserexzessphase im Kraftstofftank.

US 5,104,418 beschreibt Mikroemulsionssysteme aus Wasser, Diesel, Glycolipid (Tensid) und aliphatischen Alkoholen (Cotensid). Die Mikroemulsionen sind zwischen 0°C und 80°C stabil einphasig. Die Beschreibung umfasst Glycolipide der Form A-X-R, wobei die hydrophilen Tensidköpfe A Glucose, mono-, di-, tri- und tetra-Saccharide sein können. Als hydrophobe Reste R werden gesättigte, ein- und mehrfach ungesättigte, lineare und verzweigte Kohlenwasserstoffketten mit einer Kohlenstoffkettenlänge von 10 bis 24 Atomen genannt, die über die

7

funktionellen Gruppen X = Ether, Ester, Acetal und Hemiacetal an den Tensidkopf gebunden sind. Die Mikroemulsionen werden als thermodynamisch stabile kolloidale Dispersion definiert. Auch hier slnd bei großen Dieselanteilen (60-90%) die Wasseranteile mit 1-10% sehr klein. Der Cotensidanteil (Butanol, Pentanol, Hexanol) ist dagegen mit 6,3-21% sehr groß, der Glycolipidanteil beträgt 1,7-9%. US 5,259,851 beschreibt ähnliche Wasser-Treibstoff-Glycolipid-Cotensid-Mikroemulsionen mit den gleichen Glycolipiden und ähnlichen Mischungsverhältnissen. Hier werden jedoch andere Cotenside, nämlich aliphatische Diole, und neben Diesel auch Benzin, Heizöl, Kerosin und andere Öle eingesetzt.

US 4,465,494 und EP 0058605 beschreiben Mikroemulsionen aus Wasser, Treibstoff (auch Heizöl), Tensid und Additiv (spezielle Alkohole und Amine), welche zwischen -20°C und + 100°C (teilweise nur zwischen -10°C und +20°C) stabil einphasig sind. Diese Mischungen beinhalten neben 1-27% Alkohol (Methanol, Ethanol, Isobutanol und Ethyl-2-Hexanol) nur 1-10% Wasser. Als Tenside werden Benzylamine sowie phenoxyalkylierte organische Säuresalze (Gegenion: Metallion oder organische Base) verschiedener C-Kettenlängen eingesetzt. Die Mikroemulsionen sind mit einem Tensidanteil von 1-10% effizient. Neben einem Verfahren zur Herstellung der Mikroemulsionen wird des Weiteren die Reduzierung der Emissionen bei deren Verbrennung beschrieben. Dabei wird der Ausstoß von CO um 80% und von NO_x um 75% bezogen auf 100 gefahrene Kilometer gegenüber herkömmlichen Treibstoffen gesenkt.

US 6,017,368 beschreibt Mikroemulsionen, welche Wasser, Treibstoff, anionische und nichtionische Tenside, ungesättigte Fettsäuren, aliphatische Alkohole sowie Ethanol bzw. Methanol enthalten. Es handelt sich um Wasser-in-Öl-Mizellen mit einem geringen Wasseranteil von 1 bls 10%. Diese Mikroemulsionen sind über einen weiten Temperaturbereich stabil, weisen eine niedrige Viskosität auf und senken bei der Verbrennung den Schadstoffausstoß. Als Kraftstoffe werden neben Diesel Benzin und Heizöl eingesetzt. Der Anteil wasserlöslicher Alkohole ist mit 6 bis 14% größer als der Wasseranteil. Die wasserunlöslichen Alkohole (1 bis 10%) besitzen eine Kohlenstoffkettenlänge von 5 bis 9 Atomen. Die verwendeten anionischen Tenside (2 bis 10%) basieren auf mit Ammonium neutralisierten ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise aus Sojaöl. Als nichtionische Tenside (1

8

bis 5%) werden ausschließlich nicht-ethoxylierte Verbindungen eingesetzt, da ethoxylierte Verbindungen nach Auffassung von US 6,017,368 schlechte Verbrennungseigenschaften besitzen. Erwähnt wird als nichtionisches Tensid lediglich 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol.

EP 1101815 beschreibt Diesel-Wasser-Mikroemulsionen, die einen Emulgator und ein emulgierbares Agens enthalten, insbesondere Sorbitanmonooleat und Nonylphenolethoxylat. Allerdings ist der Wasseranteil auf einen kleine Konzentrationsbereich beschränkt (100-145 Teile Wasser bezogen auf 1000 Teile Diesel).

WO 00/31216 und EP1137743 beschreiben eine Dieselkraftstoffzusammensetzung, bestehend aus Dieselkraftstoff, (wasserhaltigem) Ethanol, einem polymeren Stabilisierungsadditiv, und wahlweise einem Alkylester einer Fettsäure und/oder einem Hilfslösungsmittel wie z.B. ein kurzkettiger Alkylalkohol. Allerdings beträgt der Wassergehalt des verwendeten Ethanols maximal 5 Gew.-% bezogen auf die Ethanolmenge im Gemisch.

DE 10003105, WO 01/55282 und EP1252272 beschreiben Kraftstoff-Wasser-Emulsionen, bei denen als Emulgator ein alkoxyliertes Polyisobuten verwendet wird Die Emulsion enthält vorzugsweise 10-25 Gew.-% Wasser und 0,2-10 Gew.-% Emulgator.

Der Wasseranteil in den bisher bekannten Wasser/Kraftstoff-Mikroemulsionen ist klein. Er beträgt oft nicht mehr als 5 bis 20%, seltener bis zu 40%. Wasser/Kraftstoff-Mikroemulsionen mit größeren Wasseranteilen sind nur in sehr wenigen Beschreibungen zu finden, dann jedoch mit unökonomisch hohen Emulgatoranteilen. Ferner beinhalten viele Formulierungen große Anteile (bis zu 20%) an Alkoholen (Methanol, Ethanol sowie teilweise auch längerkettige Alkohole).

Nachteile der beschriebenen Emulsionen und Verfahren sind die geringe Emulsionsstabilität, der hohe, kostenträchtige Emulgatoranteil oder nicht genügende systematische Kenntnisse über Phasenverhalten sowie Mechanismen

9

bei der Verbrennung. Diese sind jedoch Voraussetzung, um eine optimale Formulierung für eine optimale Verbrennung zu konstruieren.

Herkömmliche Wasser/Kraftstoff-Mischungen weisen als Mikrostrukturierung Wasser-in-Öl-Mizellen auf und stellen keine optimalen, bikontinuierlichen Mikroemulsionen dar. Oft besteht dadurch bedingt das Problem, dass nur wenig Wasser emulgiert werden kann. Oft fehlt zur Verbrennungsoptimierung die Technik, den Wasseranteil der Mischung frei einzustellen.

Bei einigen herkömmlichen Wasser/Kraftstoff-Mischungen handelt es sich nicht um Wasser/Kraftstoff-Emulsionen mit Alkohol- sondern nur um Alkohol/Kraftstoff-Emulsionen mit kleinen Wasserzusätzen. Durch die hohe Fugazität des Ethanols entsteht das zusätzliche Problem, dass Ethanol, aber auch andere leicht flüchtigere Substanzen vermehrt aus der Mischung in die Gasphase getrieben werden.

Zusammenfassung der Erfindung

Es wurden nun Mikroemulsionen gefunden, die im Gegensatz zu bekannten Formulierungen optimale, bikontinuierliche Mikroemulsionen darstellen. Diese Mikroemulsionen sind als Hydro-Treibstoffe einsetzbar, haben eine charakteristische Nanostruktur von alternierenden Wasser- und Öldomänen und erweisen sich als Treibstoffe mit bislang unerreichter Schadstoffarmut und Effizienz. Derartige Mikroemulsionen erlauben es, Wasser und herkömmliche Treibstoffe in jedem beliebigen Verhältnis zu mischen, sind dabei jedoch thermodynamisch stabil.

Die vorliegend Erfindung betrifft:

- (1) eine bikontinuierliche einphasige Mikroemulsion, bestehend mindestens aus einer wässrigen Komponente (A), einer hydrophoben Komponente (B) und einer amphiphilen Komponente (C/D), wobei die Mikroemulsion gleichzeitig eine kontinuierliche wässrige Phase und eine kontinuierliche hydrophobe Phase aufweist und die hydrophobe Komponente (B) einen oder mehrere als Kraft-, Treib- oder Brennstoff einsetzbare Stoffe enthält;
- (2) eine bevorzugte Ausführungsform von (1), wobei die amphiphile Komponente wenigstens ein nichtionisches Tensid (C) enthält;

10

- (3) eine bevorzugte Ausführungsform von (2), wobei die amphiphile Komponente weiterhin wenigstens ein ionisches Tensid (D), vorzugsweise ein schwefelfreies ionisches Tensid (D) enthält;
- (4) die Verwendung der Mikroemulsion, wie in (1) bis (3) definiert,
- (i) als Kraftstoff in Verbrennungskraftmaschinen, bevorzugt in Hubkolbenmotoren, Drehkolbenmotoren und Turbinenmotoren; und/oder
- (ii) als Kraftstoff in Schubtriebwerken, bevorzugt in Strahltriebwerken, Turbinenstrahltriebwerken und Raketentriebwerken; und/oder
- (iii) als Brennstoff In Feuerungsanlagen, bevorzugt in Heizungsanlagen und Dampferzeugungsanlagen; und/oder
- (iv) in Zündverfahren; und/oder
- (v) in Sprengstoffen; und
- (5) ein Verfahren zur Bestimmung und Optimierung von Mikroemulsionen gemäß
- (1) bis (3), umfassend die Schritte
- (i) Bestimmung der Temperaturvarianz und Einstellung der Temperaturinvarianz der einphasigen Mikroemulsion durch Einstellen des Gehalts an amphiphiler Komponente (C/D), und
- (ii) Einstellung des Wasser-Öl-Verhältnisses im Bereich Volumenverhältnis Öl zu Wasser-plus-Öl 4-96 Vol.-% der hydrophoben Komponente (B).

Der Kernpunkt der vorliegenden Erfindung ist die effiziente Solubilisierung von Wasser in herkömmlichen Treibstoffen, wie Diesel, Biodiesel, Benzin, Super, Kerosin und Heizöl unter Verwendung von geringen Konzentrationen neuartiger Emulgatormischungen aus rückstandsfrei verbrennenden Tensiden, Cotensiden und anderen Additiven. Im Gegensatz zu existierenden Emulsionen zeichnen sich diese Mischungen charakteristisch durch ihre thermodynamische Stabilität, elektrische Leitfähigkeit und ihre Einphasigkeit aus, die über weite Temperaturbereiche, mindestens aber zwischen -30°C und +95°C, bevorzugt zwischen -30°C und +70°C vorliegt. Erfindungsgemäß zeigt sich bei der Verbrennung der optimierten Hydro-Treibstoffe eine deutliche Reduktion der Schadstoffemissionen. So ist vor allem die Emission von NO_x, CO, unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen (HC) und Rußpartikeln herkömmlichen Treibstoffen deutlich reduziert. Gegenstand der Erfindung ist ferner die gegenüber herkömmlichen Treibstoffen effizientere Verbrennung der Hydro-Treibstoffe.

Kurzbeschreibung der Figuren

<u>Fig. 1:</u> Gefrierbruchelektronenmikroskopaufnahme einer bikontinuierlichen Mikroemulsion aus gleichen Mengen Wasser und n-Oktan, 5 Gew.-% Tensidgehalt ($C_{12}E_5$). Die Zeichnung verdeutlicht die dreidimensional zusammenhängende Form des Tensidfilms, der Wasser und Oktan auf mikroskopischer Ebene trennt.

Fig. 2: Temperaturinvarianz einer Mikroemulsion aus Wasser (A), Diesel (B), Lutensol ® TO5 (C), Lutensit ® A-BO (AOT) und Ammoniumcarbonat (E). Der Dieselanteil φ betrug 91,5 Vol.-% bezogen auf die Summe der Volumina von Wasser und Diesel. Das Verhältnis von (D) zu (C+D) betrugt δ = 0,335, und das Verhältnis von (E) zu (A+E) betrug ε = 0,038 (ähnlich Zusammensetzung K-10, Bsp. 2). Bereich "3": Bereich, in dem drei Phasen miteinander koexistieren (Wasser-Exzessphase, bikontinuierliche Phase und Öl-Exzessphase); Bereiche "2": Bereiche, in denen 2 entmischte Phasen koexistieren; Bereich "1": Bereich, in dem eine einphasige Mikroemulsion vorliegt (bikontinuierliche Phase); x-Achse: Verhältnis γ von (C/D) zu Gesamt-Mikroemulsion in Gew.-%, y-Achse: Temperatur T in °C.

<u>Fig. 3:</u> Ergebnisse der Verbrennungsexperimente auf Motorenprüfstand I (vgl. Bsp.10A). Gemessen wurde Komponentenmischung K-1 in der bevorzugten Zusammensetzung (Bsp. 2).

- (a) Abgas-Temperatur
- (b) Kraftstoffverbrauch in kg/h
- (c) Kraftstoffverbrauch in g/kWh
- (d) Wirkungsgrad η
- (e) NO_x-Gehalt des Abgases
- (f) Ruß-Partikel (Grauwerte) in FSN

offene Kreise (O): Mikroemulsion; offene Quadrate (\square): Referenzdiesel; offene Sterne (\Rightarrow): Mikroemulsion, bezogen auf brennbare Komponenten (ohne Wasser).

<u>Fig. 4:</u> Ergebnisse der Verbrennungsexperimente auf Motorenprüfstand II (vgl. Bsp.10B). Gemessen wurden Mikroemulsionen aus Wasser (A), Diesel (B), Lutensol ® TO5 (C), entweder Lutensit ® A-BO (AOT) oder AOT (s. Bsp.10B), und Ammoniumcarbonat (E).

Die Proben im einzelnen: (1) 8,70 Gew.-% Wasser, $\gamma = 0,13$; 4,35 Gew.-% Wasser, $\gamma = 0,13$; (3) 2,87 Gew.-% Wasser, $\gamma = 0,13$; (4) 2,25 Gew.-% Wasser, $\gamma = 0,10$; (5) Referenzdiesel; außerdem wurden diverse Messpunkte im Berelch 9-27 % Wasser, $\gamma = 0,10$, gemessen, von denen einige hier wiedergegeben sind. Detaillierte Angaben zu den Proben finden sich in Bsp. 10B.

- (a) Abgas-Temperatur
- (b) Kraftstoffverbrauch (MVEG; Europäischer standardisierter Normcyclus, bei dem ca. 20 min. eine simulierte Strecke –z.B. Stadt/Land etc. gefahren wird gemäß EU-Richtlinie 93/116/EG)
- (c) NO_x-Gehalt des Abgases
- (d) Ruß-Partikel (Grauwerte) in FSN

Legende siehe Fig.3; gefülltes Quadrat (函): nur Tensid im Kraftstoff (keine Mikroemulsion).

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

In den folgenden Ausführungen wird zwischen Emulsionen und Mikroemulsionen unterschieden.

"Emulsionen" im Sinne der vorliegenden Erfindung stellen flüssige Dispersionen von Wasser in Öl dar, die durch die Gegenwart eines Emulgators stabilisiert werden. Der Herstellungsprozess ist charakterisiert durch extrem starke Scherung und eine Grenzflächenspannung im Bereich von 1-10 mN/m.

"Mikroemulsionen" bilden sich bei leichtem Rühren spontan aus den Komponenten, bevorzugt aus einer wässrigen Komponente, einer hydrophoben Komponente und mindestens einer amphiphilen Komponenten sowie ggf. weiteren Additiven. Sie stellen nanostrukturierte Mischungen dar, in denen der Wasser-Öl-Kontakt optimal abgeschirmt ist, mit Grenzflächenspannungen im Bereich von 10^{-4} - 10^{-1} mN/m.

13

"Bikontinuierlich" bedeutet im vorliegenden Anmeldungstext, dass eine erfindungsgemäße Mischung aus einer wässrigen und einer hydrophoben Phase besteht, die auf mikroskopischer Ebene durch einen amphiphilen Film voneinander getrennt sind. Es handelt sich dabei also um eine Struktur mit zwei kontinuierlichen Domänen, nämlich einer wässrigen und einer hydrophoben Domäne.

Der Begriff "wässrige Komponente" bezeichnet synonym mit dem ebenfalls verwendeten Begriff "hydrophile Komponente" und dem Wortteil "Wasser" in Wortkombinationen, welche "Wasser-Öl-" zum Bestandteil haben, Wasser und wasserlösliche oder mit Wasser unbegrenzt mischbare Flüssigkeiten, insbesondere Wasser und kurzkettige organische Alkohole wie Ethanol, Methanol n-Propanol und Isopropanol, Butanol, Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerin.

Der Begriff "hydrophobe Komponente" bezeichnet synonym mit dem ebenfalls verwendeten Begriff "Kraftstoff", "Treibstoff" "Öl" und dem Wortteil "Öl" in Wortkombinationen, welche "Wasser-Öl-" zum Bestandteil haben, hydrophobe und mit hydrophoben Flüssigkeiten mischbare Flüssigkeiten, insbesondere auf fossilen Brennstoffen basierende Kraftstoffe und aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnene Kraftstoffe, ganz besonders Dieselkraftstoff, Biodiesel (Rapssäuremethylester), Benzin (Ottokraftstoff), Superbenzin, Kerosin, Bunker C-Öl und Bioöle (native Öle, z.B. Rapsöl, Sojaöl, etc.).

Der Begriff "amphiphile Komponente" umfasst nichtionische und ionische Tenside, Cotenside und weitere amphiphile Verbindungen, wie sie unter den Gruppen C und D näher definiert werden. Die ebenfalls im folgenden Text verwendeten Begriffe "Emulgator" und "Tensid" sind, soweit sie nicht näher definiert werden, als Synonyme zu diesem Begriff zu verstehen.

"Alkylderivate" und "Alkylreste" (synonym zu dem Wortteil "alkyl" wie z.B. in "Polyalkylglucosid") im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen lineare und verzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffketten, aliphatische Alkohole, Fettalkohole, Oxoalkohole oder Carbonsäuren, bevorzugt aliphatische Alkohole, Fettalkohole oder Oxoalkohole.

14

Es wurden thermodynamisch stabile, einphasige Mischungen aus einer wässrigen Komponente (A), einer hydrophoben Komponente (B) und einer Emulgatorkomponente (C/D) gefunden, bei denen das Öl zu Wasser-plus-Öl-Volumenverhältnis innerhalb eines großen Bereiches frei einstellbar und der Wasseranteil variabel ist. Sie besitzen eine bikontinuierliche Mikrostrukturierung, eine niedrige Wasser/Öl-Grenzflächenspannung, sind elektrisch leitfähig, verbrennen vollständiger als die entsprechenden reinen Öl-Komponenten.

Die Mischungen sind mit geringem Emulgatoreinsatz über einen weiten Temperaturbereich, bevorzugt von -30°C bis +95°C, besonders bevorzugt von -30°C bis +70°C, ganz besonders bevorzugt von 0°C bis +70°C stabil. Die Mischungen können Additive (E) enthalten.

Der Anteil der amphiphilen Komponente (C/D) an den erfindungsgemäßen Mikroemulsionen beträgt 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 1-8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1-5 Gew.-%.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung optimierter und sauberer Kraftstoffe, welche in Bezug auf den zur Verfügung gestellten Kohlenwasserstoffanteil möglichst effizient und vollständig mit Luft verbrannt werden können, bevorzugt ausschließlich zu Wasser und Kohlendioxid. Die Emissionen von NO_x , CO, unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoffen (HC), Ruß ("particular matter", PM) sollen so weit wie möglich unterbunden und der Verbrauch an Kraftstoff verringert werden.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass als Kraftstoff bikontinuierliche, optimale Mikroemulsionen zum Einsatz kommen, und dass für jedes Öl angepasste Emulgatorsysteme, bestehend aus mindestens einem nichtionischen Tensid, bevorzugt in einer Mischung mit mindestens einem ionischen Tensid, besonders bevorzugt in Anwesenheit von Cotensiden (längerkettige Alkohole, amphiphile Block-Copolymere etc.), der Mischung hinzugefügt werden.

15

Die Mikroemulsionen gemäß Ausführungsform (1) sind thermodynamisch stabile, einphasige Mikroemulsionen, welche bevorzugt aus Wasser, technischen Ölen sowie technischen Emulgatormischungen bestehen.

Als Öle werden Diesel, Biodiesel, Bioöl, Benzin, Super, Kerosin und/oder Heizöl mit Wasser in einem Öl zu Wasser-plus-Öl-Volumenverhältnis $\phi = 0.04-0.99$, bevorzugt $\phi = 0.04-0.96$ verwendet.

Die thermodynamische Stabilität der erfindungsgemäßen Mikroemulsionen wird durch für jedes Öl angepasste Emulgatorsysteme erreicht, die bevorzugt aus nichtionischen und ionischen Tensiden und Cotensiden, z.B. längerkettigen Alkoholen, amphiphilen Block-Copolymeren etc. bestehen. Die eingesetzten Tenside bieten neben ihrer Effizienz, also ihren geringen Massenanteilen, den Vorteil, ohne zusätzliche Schadstoffemissionen zu verbrennen.

Optional werden dem Wasser nicht-öllösliche Komponenten, z.B. Salze, Glycerin, Methanol und andere Cosolventien hinzugefügt, die zur Verbesserung der Verbrennung dienen.

Für das jeweilige Öl wird erfindungsgemäß der günstigste Wassergehalt eingestellt, um die Öle als Mikroemulsionen optimal in Bezug auf Schadstoffausstoß sowie Energieausbeute zu verbrennen. Bei minimalem Tensideinsatz werden optimale, bikontinuierliche und leitfähige Mikroemulsionen für jedes Wasser-Öl-Verhältnis formuliert. Die Zusammensetzung der Mikroemulsion wird so gewählt, dass sie zwischen –30°C bis +95°C, besonders bevorzugt von -30°C bis +70°C stabil einphasig bleibt.

Die Mikroemulsionen gemäß Ausführungsform (2) bestehen aus einer wässrigen Komponente (A), einer hydrophoben Komponente (B) und einer amphiphilen Komponente (C/D; synonym mit Emulgatormischung) aus einem oder mehreren nichtionischen Tensiden (C), welche zusätzlich ionische Tenside (D) enthalten kann, und welche bevorzugt mindestens ein ionisches Tensid (D) enthält (Ausführungsform (3)). Optional können der wässrigen Komponente (A) Salze und Additive (E) beigegeben werden.

16

Die wässrige Komponente (A) der Mikroemulsionen nach (1) besteht aus Wasser, dem optional einer oder mehrere wasserlösliche Alkohole zugesetzt sein können, bevorzugt 0 bis 50 Gew.-% (bezogen auf A) Methanol, Ethanol und/oder Bioethanol, 0 bis 40 Gew.-% Propanol und/oder tert-Butylalkohol, 0 bis 80 Gew.-% Glycerin und/oder Ethylenglykol. Besonders bevorzugt ist der Zusatz von einem oder mehreren wasserlöslichen Alkoholen in Konzentrationen der einzelnen Alkohole von 0 bis 40 Gew.-% (bezogen auf A), ganz besonders bevorzugt in Konzentrationen der einzelnen Alkohole von 0 bis 20 Gew.-%. Die Gesamtkonzentration der Alkohole in A beträgt bevorzugt 0 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 30 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0 bis 20 Gew.-%.

Die hydrophobe Komponente (B) der Mikroemulsionen gemäß Ausführungsform (1) besteht aus einem oder mehreren der Stoffe ausgewählt aus Dieselkraftstoff, Biodiesel (Rapssäuremethylester), Benzin (Ottokraftstoff), Superbenzin, Kerosin, Bunker C-Öl und Bioölen (native Öle, z.B. Rapsöl, Sojaöl, etc.). Mischungen dieser Stoffe sind in beliebigen Mischungsverhältnissen als Komponente (B) einsetzbar. Bevorzugt eingesetzt wird Diesel oder eine Mischung aus einerseits Diesel, Benzin oder Superbenzin mit andererseits Bioöl und/oder Biodiesel in beliebigen Mischungsverhältnissen. Ganz besonders bevorzugt ist Diesel oder eine Mischung aus Diesel und Biodiesel bzw. Bioöl.

Die nichtionischen Tenside (C), ionischen Tenside (D) und Salze und Additive (E) können in reiner Form oder in technischer Qualität eingesetzt werden, bevorzugt in technischer Qualität.

Nichtionische Tenside (C) in Ausführungsform (1) und (2) sind ausgewählt aus einer oder mehreren der Gruppen von linearen oder verzweigten nichtionischen Tensiden (C-1), Tensiden mit Corestruktur wie Zuckertenside (C-2), Cotensiden (C-3) und sog. "Efficiency-Boostern" (C-4), bevorzugt aus den Gruppen (C-1) und (C-2), besonders bevorzugt aus der Gruppe (C-1), ganz besonders bevorzugt aus polyethoxylierten und polypropoxylierten Alkylderivaten der Gruppe (C-1). Besonders bevorzugt sind schwefelfreie nichtionische Tenside (C).

17

Die Gruppe der linearen oder verzweigten nichtionischen Tenside (C-1) umfasst dabel polyethoxylierte Alkylderivate (CiEi) und polypropoxylierte Alkylderivate (C_iP₁), Sojalecithin, Ölsäureglycerinester, Alkylphenol-Ethoxylate (C_iPhE₁), einfach oder mehrfach alkylierte Polyethylenglyceride (PEG) und Polypropylenglykole organische Phosphorsäureester, Phospholipide und ethoxylierte Triglyceride. C_iE_j und C_iP_j besitzen. C-Kettenlängen von i = 4-30 und j = 1-20 hydrophile Einheiten, bevorzugt i = 8-24 und j = 3-16, ganz besonders bevorzugt i = 10-20 und j = 3-10. Die in C_iE_j und C_iP_j enthaltenen Alkylderivate im Sinne der vorliegenden Erfindung (Definition s. oben) sind bevorzugt lineare und verzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte Fettalkohole oder Oxoalkohole. C_iPhE_j besitzen C-Kettenlängen von i = 4-20 und j = 1-30 hydrophile Einheiten, bevorzugt i = 8-16 und j = 4-20, ganz besonders bevorzugt i = 10-16 und j = 10-18. Alle PEG und PPG besitzen C-Kettenlängen mit i = 4-30 C-Atomen, bevorzugt i = 10-24, des weiteren besitzen Monoalkyl-PEG bzw. -PPG j = 1-20 hydrophile Einheiten, bevorzugt j = 4-16, Dialkyl-PEG und Trialkyl-PEG bzw. -PPG j = 1-30 hydrophile Einheiten, bevorzugt i = 6-22, und Polyalkyl-PEG bzw. -PPG j = 1-40 hydrophile Einheiten, bevorzugt j = 8-32. Bei den PEG ganz besonders bevorzugt sind PEG 300-Dilaurat, PEG 400-Distearat, PEG 200-Distearat und PEG 30-Dipolyhydroxystearat. Phospholipide enthalten C-Ketten mit einer Länge von i = 4-30 Kohlenstoffatomen, bevorzugt i = 8-24, besonders bevorzugt i = 12-20. Ganz besonders bevorzugt verwendete Phospholipide sind aus technischen Fettsäuren oder Phospholipiden hergestellt und/oder enthalten natürliche vorkommende Fettsäuren mit C-Kettenlängen von i = 12-20.

Die Gruppe der Tenside mit Corestruktur wie Zuckertenside (C-2) umfasst Monound Polyalkylglycoside (C_iZ_j), besonders Alkylglucoside (C_iG_j), (Poly)alkylsorbitane (C_iS_j), Alkylmaltoside (C_iM_j), Alkyllaktoside und deren ethoxylierte und propoxylierte Derivate. Die C-Kettenlänge beträgt in den Alkylresten dieser Verbindungen i = 4-30, bevorzugt i = 8-24, besonders bevorzugt i = 12-20. Sie enthalten j = 1-10 Core-Einheiten, bevorzugt j = 2-8 Einheiten, und sind optional mit 1-40, bevorzugt 4-20 Ethylenoxideinheiten oder Propylenoxideinheiten derivatisiert. Die Alkylreste in den Alkylglycosiden im Sinne der vorliegenden Erfindung (Definition siehe oben) sind bevorzugt lineare und verzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte Carbonsäuren,

18

besonders bevorzugt natürliche Fettsäuren. Insbesondere bevorzugte Verbindungen aus (C-2) sind Sorbitan-Fettsäureester, ganz besonders Sorbitanmonooleat, Sorbitantrioleat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitanmonopalmitat, Sorbitanmonostearat, Sorbitantristearat, Sorbitanmonomyristat, Sorbitanmonococoat (Sorbitan verestert mit einer Mischung von Fettsäuren aus Kakaobohnen).

Cotenside (C-3) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind lineare und verzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte aliphatische Alkohole, Mehrfachalkohole (insbesondere Diole), Fettalkohole und Oxoalkohole mit einer C-Kettenlänge von i = 4-30, bevorzugt i = 4-25, besonders bevorzugt i = 8-20. Ganz besonders bevorzugt sind Cotenside, die aus Fettalkoholen in technischer Qualität bestehen.

Efficiency-Booster (C-4) sind amphiphile Block-Copolymere, bestehend aus mindestens einem hydrophoben und mindestens einem hydrophilen Block, bevorzugt Block-Copolymere der Form A-B, besonders bevorzugt A-B-Block-Copolymere, in welchen A Polyethylen und B Polyethylenoxid ist.

Ionische Tenside (D) gemäß Ausführungsform (1) umfassen Alkylethanolamine und deren Salze, Alkyldiethanolamine und deren Salze, Alkylamine und deren Salze, Carbonsäuren und deren Salze, Alkylsulfate und Alkylsulfosuccinate. Dabei kommen als erfindungsgemäße Alkylreste (Def. S. oben) bevorzugt lineare und verzweigte, gesättigte, einfach oder mehrfach ungesättigte aliphatische Verbindungen, insbesondere Alkylketten, aliphatische Alkohole, Fettalkohole, Oxoalkohole und Carbonsäuren zum Einsatz, deren C-Kettenlänge i = 3-30, bevorzugt i = 4-24, besonders bevorzugt i = 12-20 beträgt. Die Aminogruppen der Alkylamine, Alkylethanolamine und Alkyldiethanolamine können einfach, zweifach oder dreifach (dreifach nur bei Alkylaminen, nicht bei Alkylethanolaminen) mit den erfindungsgemäßen Alkylresten und optional zusätzlich mit kurzkettigen Alkylresten, bevorzugt Methyl-, Ethyl, Propyl und Butyl substituiert sein. Auch der Einsatz quartärer Ammoniumsalze ist möglich, welche Alkyl-tri(kurzkettiger Alkylrest)ammoniumsalze bzw. Dialkyl-Alkylrest)ammoniumsalze di(kurzkettiger sind und deren Gegenionen anorganische oder organische Anionen sind, bevorzugt ausgewählt aus OH, CI, Br, HCO₃, CO₃, NO₂, NO₃, Acetat, Oxalat, Propionat. Einsetzbar sind auch aus den

19

bislang aufgeführten Aminen hergeleitete Diamine, welche über eine Kohlenstoffkette von i=2-10 C-Atomen miteinander verbrückt sind, und deren Salze.

Alle Amin- und Ammoniumtenside können auch ethoxyliert sein mit j=1 bis 30 Ethylenoxid-Einheiten (bivalente Tenside).

Eine weitere Verbindungsklasse innerhalb der ionischen Tenside (D) stellen die Salze von Fettsäuren dar, wobei die Fettsäuren Kettenlängen von i = 3-30 haben, bevorzugt i = 8-26, besonders bevorzugt i = 12-20. Als Kationen werden Ammoniumionen oder Alkalimetallionen eingesetzt, bevorzugt Ammoniumionen oder Li⁺, Na⁺, K⁺, ganz besonders bevorzugt Ammoniumionen. Bevorzugte Fettsäureanionen sind Oleat, Stearat, Palmitat, Myristat, Laurat und Cocoat.

Auch freie Carbonsäuren mit einer Kettenlänge von i = 4-30, bevorzugt i = 8-26, besonders bevorzugt i = 12-20 können als Komponente (D) eingesetzt werden, wobei die Carbonsäure linear oder aromatisch, verzweigt oder unverzweigt, gesättigt, einfach oder mehrfach ungesättigt sein kann. Bevorzugt sind Carbonsäuren natürliche Ursprungs, also natürliche Fettsäuren (wie z.B. Ölsäure), Zitronensäure, Salicylsäure usw. Auch Salze der Carbonsäuren sind einsetzbar, wobei Ammoniumionen, Tetra(kurzkettiger Alkylrest)ammoniumionen, quaternäre Hydroxylamine oder Alkalimetall-Kationen verwendet werden können. Für die Anwendung als Kraft- oder Brennstoff ist es besonders bevorzugt, dass die ionischen Tenside (D) schwefelfrei sind. Als einzige schwefelhaltige Mitglieder der ionischen Tenside (D) können Natrium-Alkylsulfate oder Natrium-Bisalkylsulfosuccinate mit einem Alkylrest wie oben definiert und Kettenlängen von i = 6-20 verwendet werden, besonders bevorzugt Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinat (AOT).

Als ionische Tenside (D) bevorzugt sind Alkylamine sowie Carbonsäuren und deren Salze, ganz besonders bevorzugt Fettsäuren und Alkylamine mit 12-20 C-Atomen.

Die Gruppe der Salze und Additive (E) umfasst eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus Nicht-Halogenid-Salzen (E-1), Halogeniden (E-2) und Additiven (E-3). Der Anteil der Additive (E) an der Gesamt-Mikroemulsion beträgt 0-4 Gew.-% bezogen auf die Gesamt-Mikroemulsion, vorzugsweise 0,01-2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05-1,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,05-1,2 Gew.-%.

Dabei umfasst die Gruppe der Nicht-Halogenid-Salze (E-1) Carbonate, Hydrogencarbonate, Acetate, Benzoate, Oxalate, Propionate, Citrate, Formiate, Nitrate und Nitrite und andere wasserlösliche Nicht-Halogenide. Als Kationen in Salzen der Gruppe (E-1) dienen Alkali- und Erdalkaliionen sowie Ammoniumionen, bevorzugt Li⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺ und NH₄⁺. Bevorzugte Verbindungen aus der Gruppe (E-1) sind die Ammoniumsalze. Der Anteil der Verbindungen aus Gruppe (E-1) an der wässrigen Komponente A beträgt 0-50 Gew.-%, bevorzugt 0-20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 - 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,01 - 6 Gew.-%.

Die Gruppe der Halogenide (E-2) umfasst alle wasserlöslichen Halogenide, bevorzugt Chloride, Bromide und Iodide der Alkalimetalle und des Ammoniumions. Im Falle von Ammoniumhalogeniden, insbesondere von NH₄Cl beträgt der Anteil an der wässrigen Komponente (A) 0 - 50 Gew.-%, bevorzugt 0 - 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 0-10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,1 - 5 Gew.-%. Im Falle aller anderen Halogenide beträgt dieser Anteil 0 - 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 8 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1-4 Gew.-%.

Die Additive (E-3) umfassen Harnstoff und dessen Derivate sowie andere wasserlösliche, nichtionische Additive. Sie können in Anteilen von 0-25 Gew.-% der Komponente (A) eingesetzt werden, bevorzugt 0,5-15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5-10 Gew.-%.

Auch die Komponente (E) ist vorzugsweise schwefelfrei.

Die Mischungsverhältnisse in der Mikroemulsion gemäß Ausführungsform (1) berechnen sich wie folgt, wobei aus den Gruppen (A), (B), (C), (D) und (E) – sofern sie in den Mischungen enthalten sind – stets eine oder mehrere Komponenten enthalten sein können:

Die Komponenten aus (E) werden bei den Berechnungen anteilsmäßig zu (A) hinzugerechnet.

Das Verhältnis von (A(+E)) zu (B) beträgt $\alpha = B/(A(+E)+B)$

wobei $\alpha=0.04$ -0.99 beträgt, bevorzugt $\alpha=0.45$ -0.99, besonders bevorzugt $\alpha=0.45$ -0.90, ganz besonders bevorzugt $\alpha=0.60$ -0.90.

Das Verhältnis der amphiphilen Komponente (Summe aus C und D) zur Gesamtmischung berechnet sich aus

$$\gamma = (C+D)/(A(+E)+B+C+D)$$

mit $\gamma = 0.005$ -0.20, bevorzugt $\gamma = 0.005$ -0.15, besonders bevorzugt $\gamma = 0.01$ -0.08, ganz besonders bevorzugt $\gamma = 0.01$ -0.05.

wobei in denjenigen Fällen, in denen ein ionisches Tensid der Gruppe (D) in der Mischung enthalten ist (der Anteil von D also nicht Null beträgt), gilt:

$$\delta = \mathbf{D}/(\mathbf{C}+\mathbf{D})$$

mit δ = 0,05-0,95, bevorzugt δ = 0,10-0,50, besonders bevorzugt δ = 0,20-0,40, ganz besonders bevorzugt δ = 0,25-0,35.

Speziell bei denjenigen Mischungen, in denen in der amphiphilen Komponente Verbindungen aus der Gruppe (C-2) enthalten sind, gilt für das Verhältnis von (C-2) zu C_{Gesamt}:

 $\delta = (C-2)/C_{Gesamt}$

mit δ = 0,00-0,85, bevorzugt δ = 0,10-0,60, besonders bevorzugt δ = 0,20-0,55, ganz besonders bevorzugt δ = 0,35-0,55.

Bevorzugt speziell bei denjenigen Mischungen, in denen als amphiphile Komponente lediglich Verbindungen aus den Gruppen (C-1) und (C-2) enthalten sind, gilt für das Verhältnis von (C-2) zu (C-1):

$$\delta = (C-2)/(C-1)+(C-2)$$

mit $\delta = 0,00-0,80$, bevorzugt $\delta = 0,10-0,60$, besonders bevorzugt $\delta = 0,15-0,50$.

Bevorzugt speziell bei denjenigen Mischungen, in denen als amphiphile Komponente lediglich Verbindungen aus den Gruppen (C-2) und (C-3) enthalten sind, gilt für das Verhältnis von (C-3) zu (C-2):

$$\delta = (C-3)/(C-2)+(C-3)$$

mit $\delta = 0.00$ -0.40, bevorzugt $\delta = 0.00$ -0.20, besonders bevorzugt $\delta = 0.05$ -0.20.

Speziell bei denjenigen Mischungen, in denen in der amphiphilen Komponente Verbindungen aus der Gruppe (C-4) enthalten sind, gilt für das Verhältnis von (C-4) zu C_{Gesamt}:

 $\delta = (C-4)/C_{Gesamt}$

mit $\delta = 0.00$ -0.20, bevorzugt $\delta = 0.00$ -0.10, besonders bevorzugt $\delta = 0.01$ -0.10.

Bei denjenigen Mischungen, in denen Verbindungen aus der Gruppe (E) enthalten sind, gilt für das Verhältnis von (E) zu (A+E):

$$\varepsilon = (E)/(A+E)$$

mit $\varepsilon = 0,00-0,50$, bevorzugt $\varepsilon = 0,00-0,20$, besonders bevorzugt $\varepsilon = 0-0,10$.

Die Formulierung und Optimierung von Treibstoff-Mikroemulsionen gemäß Ausführungsform (5) umfasst folgende Schritte:

- 1. Herstellung einer Mikroemulsion aus Wasser (A), konventionellem Treibstoff (B) und nichtionischem Tensid (C), bevorzugt C_iE_J , bei $\phi=0.5$ mit reinen Tensiden oder geeigneten technischen Tensidmischungen.
- 2. Ersatz der reinen Tenside durch geeignete technische Tensidmischungen.
- 3. Zugabe von Additiven (E) und Optimierung der Effizienz durch Efficiency Booster (C-4).
- 4. Einstellung der Temperaturinvarianz der einphasigen Mikroemulsion durch Mischung aus technischen ionischen (D) und nichtionischen (C) Tensiden.
- 5. Anpassen des Salzgehaltes (E).
- 6. Einstellung des Wasser-Öl-Verhältnisses im Bereich ϕ =0,04-0,99, bevorzugt ϕ =0,04-0,96.
- 7. Ermittlung des optimalen Wasser-Öl-Verhältnisses durch Verbrennung, anschließend Reiteration der Optimierung insbesondere durch Zugabe welterer Additive.

Die Reihenfolge der Formulierungsschritte kann dabei verändert werden, insbesondere kann die Zugabe der Additive (E) zu (A) bereits im ersten Schritt erfolgen (vgl. Bsp. 1), und optional auch iterativ erfolgen.

Die Bikontinuität und die Schwammstruktur der Mikroemulsionen gemäß (1) kann durch die hohe elektrische Leitfähigkeit der ölreichen Mikroemulsionen, durch Elektronenmikroskopie, Neutronenstreuexperimente sowie durch NMR-Selbstdiffusionsmessungen nachgewiesen werden. Die mikroskopische Struktur einer erfindungsgemäßen bikontinuierlichen Mikroemulsion aus gleichen Mengen Wasser und n-Oktan bei einem Tensidgehalt ($C_{12}E_5$) von 5% zeigt Fig. 1. Die

23

Figur verdeutlicht die dreidimensional zusammenhängende Form des Tensidfilms, der Wasser und Öl auf mikroskopischer Ebene trennt.

Optimale Mikroemulsionen sind dadurch charakterislert, dass sich bei weiterer Zugabe von Wasser oder Öl, diese als Exzessphase ausscheiden. Optimale Mikroemulsionen sind somit maximal mit Wasser und Öl geschwollen, und ihr Tensidgehalt kann nicht weiter reduziert werden. Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen beinhalten Wasser, Kohlenwasserstoffmischungen, Emulgatormischungen und optional Cotenside, Additive sowie Zusätze wie beispielsweise Antikorrosiva oder Konservierungsstoffe.

Die Emulgatormischungen (C/D) aus nichtionischen und ionischen Tensiden basieren optional auf nachwachsenden Rohstoffen. Sie sind für jedes Öl so abgestimmt, dass temperaturinvariante Einphasengebiete zwischen -30°C und +95°C, bevorzugt zwischen -30°C und +70°C vorliegen.

Zum Einsatz ionischer Tenside ist ein gewisser Salzgehalt Im Wasser nützlich. Hier kommen verbrennbare anorganische Salze wie zum Ammoniumcarbonate, Ammoniumacetate und Ammoniumnitrate zum Einsatz, die gleichzeitig den Schadstoffausstoß senken. Die Tieftemperaturstabilität wird mit Glycerin, Ethanol und/oder weiteren Additiven erreicht. Vorteilhaft ist der Zusatz von kurzkettigen Alkoholen (Methanol, Ethanol, Propanol) Kraftstoffmikroemulsionen, da sich der Alkohol durch seine Grenzflächenaktivität in der internen Grenzfläche zwischen den Wasser- und Treibstoffdomänen anreichert. Dadurch verringert sich zum einen der Dampfdruck des Alkohols, zum anderen verursacht der in der Grenzfläche vorliegende Alkohol seinerseits keine Erhöhung des Dampfdrucks flüchtiger Komponenten wie beispielsweise Benzol und andere Aromaten.

Die so erhaltenen Mischungen werden in Bezug auf den Emulgatoranteil soweit optimiert, dass Wasser und herkömmliche Treibstoffe mit einem Emulgatoranteil von weniger als 5% thermodynamisch stabil vermischt werden können. Die Tenside zeichnen sich dadurch aus, dass sie vollständig und rückstandsfrei verbrennbar sind.

24

Erfindungsgemäß sind in den Mikroemulsionen kontinuierliche Wasser- und Ölbereiche durch einen amphiphilen Film, bestehend aus dem Emulgatorgemisch, getrennt. Eine hervorzuhebende Eigenschaft dieser bikontinuierlich strukturierten Mikroemulsionstreibstoffe ist ihre gute elektrische Leitfähigkeit. Die Messung selbiger stellt somit eine einfache Methode zum Nachweis der Bikontinuierlichkeit dar. Die elektrische Leitfähigkeit eröffnet neue Zünd- und Dispersionsmöglichkeiten durch Anlegen von hohen Spannungen und entsprechend resultierender hoher Stromdichte.

Die erfindungsgemäßen optimalen Mikroemulsionen zelchnen sich durch ihre spezielle Emulgatormischungen (siehe oben) und die dadurch erreichte Solubilisierungseffizienz aus. So können herkömmliche Treibstoffe und Wasser mit einem Emulgatoranteil von deutlich weniger als 5% thermodynamisch stabil vermischt werden.

Diese hohe Effizienz führt auf mikroskopischer Ebene zur Ausbildung einer einheitlichen Mikrostruktur von Wasser- und Treibstoffdomänen in der Größenordnung von 100 nm, die die Einstellung optimaler Verbrennungsverhältnisse erlaubt. Durch die starke Lichtstreuung wirken die neuartigen Mikroemulsionstreibstoffe, wie Emulsionen, optisch trüb. Es handelt sich dennoch um einphasige, thermodynamisch stabile Mikroemulsionen.

Besonders hervorzuheben ist die Eigenschaft, dass die bikontinuierliche Mikrostrukturierung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionstreibstoffe mit dem Auftreten von sehr niedrigen Grenzflächenspannungen zwischen Wasser und herkömmlichen Treibstoff in der Größenordnung von 10⁻⁴ mNm⁻¹ korreliert. Dadurch wird der Mikroemulsionstreibstoff beim Einspritzen in die Verbrennungskammer deutlich besser als herkömmliche Kraftstoff/Wasser-Mischungen verteilt, so dass die Kohlenwasserstoffe vollständiger verbrannt werden. Daraus folgt eine deutliche Effizienzsteigerung der Verbrennung sowie eine Herabsetzung der Schadstoffemissionen (vor allem von PM und HC, aber auch von CO).

Eine weitere Emissionsminimierung und Verbesserung der Energieausbeute wird durch die Überführung des in der Mikroemulsion solubilisierten Wassers aus dem

25

flüssigen in den gasförmigen Zustand verursacht, wodurch der Kolben einer Verbrennungskraftmaschine zusätzlich zu den Verbrennungsgasen vorangetrieben wird ("Dampfmaschineneffekt").

Gleichzeitig wird, aufgrund der zu leistenden Verdampfungsenthalpie, Reaktionswärme abgeführt und somit die Temperatur im Verbrennungsraum verringert. Dadurch wird eine erhebliche Reduzierung der Schadstoffe in den Abgasen (hauptsächlich NO_x und CO, aber auch HC und PM) erreicht.

Insgesamt gesehen wird also der Gesamtwirkungsgrad der Verbrennungskraftmaschine durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mikroemulsionstreibstoffe trotz Absenkung der Verbrennungstemperatur nicht wesentlich herabgesetzt.

Zur Eliminierung bzw. Verringerung von Schadstoffemissionen können den optimalen, bikontinuierlichen Mikroemulsionen zusätzlich sowohl anorganische als auch organische Additive zugesetzt werden.

Die Mikroemulsionstreibstoffe gemäß (1) bestehen mindestens aus einer wässrigen, einer hydrophoben und einer amphiphilen Pseudokomponente. Dabei besteht die wässrige Komponente überwiegend aus Wasser. Diesem können, sofern erforderlich, Additive wie geringe Mengen Salz, Glycerin und/oder andere wasserlösliche Substanzen zugesetzt werden. Auf den Einsatz von TBA sowie von kurzkettigen Alkoholen (Methanol und Ethanol) kann verzichtet werden. Die Kraftstoff/Wasser-Qualität (z.B. definierbar durch die Oktanzahl), Unterdrückung ungewünschter Strukturen (lamellare Phase), Winterfestigkeit sowie günstige Verbrennungseigenschaften kann durch Zugabe von Ethanol und Methanol den verschiedenen Anforderungen angepasst werden. Dabei bieten die erfindungsgemäßen Mikroemulsionen gegenüber herkömmlichen Produkten erhebliche Vorteile.

Die Mikroemulsionen gemäß Ausführungsform (1) besitzen ein Öl zu Wasserplus-Öl-Volumenverhältnis ϕ von ϕ = 0,04 bis ϕ = 0,99, bevorzugt bis ϕ = 0,96, und besitzen eine bikontinuierliche Mikrostruktur. Ihre thermodynamische Stabilität wird durch einen geeigneten Emulgator oder ein Emulgatorengemisch

26

erreicht. Für jedes Öl existieren geeignete, technische Tensidmischungen aus nichtionischen und Ionischen Tensiden, um mit diesen temperaturinvariante Einphasengebiete zwischen - 30°C und +95°C, bevorzugt zwischen -30°C und +70°C, zu erhalten. Dabei wird die Ausbildung störender anisotroper und hochviskoser Strukturen unterbunden.

Für die Verwendung ionischer Tenside ist ein geringer Salzgehalt im Wasser bevorzugt, der durch den Einsatz verbrennbarer anorganischer Salze, bevorzugt durch Ammoniumcarbonate, Ammoniumnitrate usw., erreicht wird. Dies führt gleichzeitig zu Senkung des Schadstoffausstoßes bei Verbrennung.

Die Viskosität der Mikroemulsion gemäß (1) entspricht bevorzugt der Viskosität des reinen Kohlenwasserstoffs der Öl-Komponente.

Die so erhaltenen Mischungen gemäß (1) sind in Bezug auf den Emulgatoranteil optimiert. Als Cotenside können längerkettige aliphatische Alkohole (z.B. 1-Oktanol) der Gruppe (C-3) und Block-Copolymere (C-4) zur Effizienzsteigerung verwendet werden. Auch die verwendeten Cotenside sind dabei vollständig rückstandsfrei verbrennbar und verursachen bei der Verbrennung keine zusätzlichen Schadstoffemissionen.

Die erfindungsgemäßen Emulgatormischungen bestehen aus preiswerten, meist aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbaren Tensiden. Alternativ wird auch eine Kombination von Zuckertensiden mit einem längerkettigen Alkohol verwendet.

Als Bestandteil der wässrigen Phase können auch kurzkettige Alkohole, bevorzugt Ethanol, Methanol oder Propanol verwendet werden. Das Problem des hohen Alkohol-Dampfdrucks in herkömmlichen Treibstoffen tritt in einer Mikroemulsion gemäß Ausführungsform (1) bei Verwendung dieser Alkohole nicht auf, da sich der Alkohol wegen seiner Grenzflächenaktivität in der internen Grenzfläche anreichert und deswegen die Fugazität nicht wesentlich erhöht. Ein Vergleich der Dampfdruckkurven von Wasser/Ethanol-Gemischen mit denen von ethanolhaltigen Mikroemulsionen zeigt, dass der Ethanol-Dampfdruck über bikontinuierlichen Mikroemulsionen erheblich niedriger ist.

Für jedes erfindungsgemäße Kraftstoff/Wasser-Gemisch existiert ein spezifisches optimales Öl-Wasser-Verhältnis, welches erstens die geringsten Schadstoffemissionen bei der Verbrennung liefert, und welches zweitens am effizientesten zu verbrennen ist. Durch weitere Additive wie Alkohole und organische und/oder anorganische Zusätze können die Mikroemulsionen variiert und optimiert werden. Erfindungsgemäß kann durch die besondere Charakteristik der Mikroemulsionen das Verhältnis der wässrigen zur hydrophoben Komponente in nahezu jedem Mischungsverhältnis frei eingestellt werden.

Die erfindungsgemäßen Treibstoffe aus bikontinuierlichen Mikroemulsionen weisen gegenüber herkömmlichen Kraftstoffen folgende Vorteile auf:

- Die Verbrennungstemperatur wird abgesenkt.
- Die Kohlenwasserstoffe werden vollständiger verbrannt.
- Die Nutzung der Verbrennungswärme zur Verdampfung des Wassers erlaubt eine effiziente Ausnutzung des Energieinhaltes der Kohlenwasserstoffe auch bei niedrigen Verbrennungstemperaturen.
- Durch die verringerte Verbrennungstemperatur können die Emissionen von Schadstoffen (CO, NO_x, HC, Ruß, PM) erheblich gesenkt werden.
- Die Klopfneigung in Ottomotoren kann verringert werden. Dadurch kann der Einsatz von Antiklopfmitteln, wie beispielsweise Aromaten oder MTBE, reduziert werden.
- Die Verwendung von Biodiesel und/oder Bioöl ist trotz dessen Wassergehalts möglich.

Gegenüber den bekannten Kraftstoff/Wasser-Mischungen weisen die erfindungsgemäßen Treibstoffe aus bikontinuierlichen Mikroemulsionen folgende Vorteile auf:

- Die erfindungsgemäßen Mikroemulsionstreibstoffe zeichnen sich durch ihre thermodynamische Stabilität aus.
- Sie basieren auf optimalen Mikroemulsionen mit bikontinuierlicher
 Mikrostrukturierung, welche durch minimale Tensidmengen charakterisiert

28

- sind, niedrige Öl-Wasser-Grenzflächenspannungen sowie monodisperse Strukturgrößen besitzen und elektrisch leitfähig sind.
- Durch die effizientere Verbrennung bikontinuierlicher Mikroemulsionen können Rohstoffe gespart werden.
- Der Anteil an Wasser oder wässriger Komponente ist frei wählbar. Damit kann der Wassergehalt auf optimale Verbrennungsbedingungen eingestellt werden.
- Die optimalen Mikroemulsionen benötigen nur kleine Mengen an Emulgatoren (<5%) und sind damit kostengünstig.
- Die Kombination von Emulgatoren ermöglicht temperaturunempfindliche, einphasige Mikroemulsionen zu formulieren (beispielswelse mit einem Stabilitätsbereich von -30°C bis +70°C).
- Kurzkettige Alkohole sind ohne Fugazitätsprobleme in Mikroemulsionen verwendbar, da kontinuierliche Wasserdomänen zur Verfügung stehen.
- Diesel, Biodiesel, Bioöl, Benzin, Super, Kerosin und Heizöl sind als bikontinuierlicher Mikroemulsionstreibstoff herstellbar.
- Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt vollständiger als bei konventionellen Kraftstoff/Wasser-Mischungen (Bsp. 10).
- Die Mikroemulsionstreibstoffe können vorgemischt und aufgrund ihrer Stabilität in konventionellen Tanks gelagert werden.
- Mikroemulsionstreibstoffe können leicht kurz vor der Verbrennung gemischt werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert, die jedoch den Erfindungsgegenstand und das erfindungsgemäße Verfahren nicht einschränken.

Beispiele

Beispiel 1: Herstellung bikontinuierlicher Mikroemulsionen aus den Komponenten $(A(\pm E))$, (B) und (C/D)

Im ersten Schritt wurden evtl. erforderliche Komponenten (E) (bei mehreren Komponenten (E) jede Verbindung einzeln) unter Rühren in voll entsalztem Wasser als erster Komponente (A) gelöst. Anschließend wurden alle weiteren wässrigen Komponenten (A), wie z.B. kurzkettige Alkohole, Glycerin etc., mit der Lösung vermischt.

Sofern Komponente (B) aus zwei oder mehreren Komponenten bestand, wurden diese zunächst homogen miteinander vermischt. Anschließend wurden die nichtionischen Tenside (C) unter Rühren hinzugegeben. Feste Tenside mussten dabei vollständig aufgelöst werden. Die Mischung war, wenn nötig, durch Wärmezufuhr bis ca. 60 °C unter Rühren zu homogenisieren. Im Folgenden wurden – falls erforderlich – die ionischen Tenside (D) unter Rühren hinzugefügt. Feste Tenside mussten dabei wiederum vollständig aufgelöst werden. Die Mischung war erneut zu homogenisieren.

Die wässrige Komponente (A(+E)) wurde zu der Öl-Tensid-Mischung (B+C(/D)) hinzugefügt. Unter Rühren bei Raumtemperatur stellte sich das thermodynamische Gleichgewicht spontan ein. Durch Wärmezufuhr (bis zu 60 °C) entstand die einphasige Mikroemulsion gegebenenfalls schneller.

Beispiel 2: Zusammensetzung einphasiger bikontinuierlicher Miroemulsionen, bestehend aus Wasser, Diesel, Lutensol TO5, AOT und (NH₄)₂CO₃

Lutensol®TO5 ist ein C13-Oxoalkohol + 5 Ethylenoxideinheiten. Lutensit®A-BO ist das Natriumsalt von Dioctylsulfosuccinat (AOT) in technischer Qualität, gelöst in Wasser (Konzentration ca. 60% AOT).

| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
|---|--|--------------------------------|
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| A Wasser (vollentsalzt) | 15 bis 20 | 17,3 |
| B Diesel | 70 bis 75 | 72,0 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 5,0 bis 9,0 | 7,0 |
| D AOT | 2,0 bis 4,0 | 3,0 |
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,6 bis 0,8 | 0.7 |

| K-2: | | |
|---|--|--------------------------------|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| A Wasser (vollentsalzt) | 15 bis 20 | 17,85 |
| B Diesel | 72 bis 78 | 74,4 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 3,0 bis 6,0 | 4,9 |
| D AOT | 1,0 bis 3,0 | 2,1 |
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,6 bis 0,9 | 0,75 |
| Stabil bei RT | | |

| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
|---|--|---------------------------------|
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung : |
| A Wasser (vollentsalzt) | 4 bis 12 | 8,46 |
| B Diesel | 72 bis 86 | 79,2 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 6,7 bis 11,0 | 8,0 |
| D Lutensit®A-BO [AOT]* | 3,3 bis 5,5* | 4,0* |
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,15 bis 0,6 | 0,34 |
| Stabil bei RT / Temperaturinv | , | ptoile auf Wirksubstanz (AOT) |

*) Lutensit®A-BO [AOT + 40 % Wasser] ⇒ Gewichtsanteile auf Wirksubstanz (AOT) bezogen, Wasser zu A addiert.

| Antollo an Cocamtmicchung (hozogon auf Coulichte (/) | |
|--|---|
| Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| 1,0 bis 9,0 | 4,23 |
| 75 bis 93 | 85,5 |
| 4,0 bis 10,0 | 6,7 |
| 2,0 bis 5,0 | 3,3 |
| 0,06 bis 0,5 | 0,27 |
| | Bereich: 1,0 bis 9,0 75 bis 93 4,0 bis 10,0 2,0 bis 5,0 |

| K-12: | | |
|---|--|--------------------------------|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| A Wasser (vollentsalzt) | 5,0 bis 12,0 | 8,5 |
| B Diesel | 75 bis 87 | 81,0 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 5,6 bis 11,0 | 7,0 |
| D AOT | 2,4 bis 5,0 | 3,0 |
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,30 bis 0,70 | 0,5 |
| Stabil bel RT | | |

| K-13: | | | |
|--------------|--|-------------------|--|
| Komponenten: | nten: Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts- | | |
| | Bereich : | Bevorzugte | |
| | | Zusammensetzung : | |

| A Wasser (vollentsalzt) | 21 bis 31 | 26,14 | |
|---|--------------|-------|--|
| B Diesel | 54 bis 70 | 63,0 | |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 6,3 bis 14,0 | 7,0 | |
| D AOT | 2,7 bis 6,0 | 3,0 | |
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,6 bis 1,2 | 0,86 | |
| Stabil bei RT | | | |

| K-14: | | |
|---|--|--------------------------------|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| A Wasser (vollentsalzt) | 30 bis 40 | 35,1 |
| B Diesel | 48 bis 60 | 54,0 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 6,5 bis 14,0 | 7,0 |
| D AOT | 2,8 bis 6,0 | 3,0 |
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,7 bis 1,3 | 0,90 |
| Stabil bel RT | | |

| K-15: | | |
|---|--|--------------------------------|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| A Wasser (vollentsalzt) | 40 bis 50 | 44,1 |
| B Diesel | 30 bis 50 | 45,0 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 6,8 bis 18,0 | 7,0 |
| D AOT | 2,9 bis 8,0 | 3,0 |
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,8 bis 1,2 | 0,90 |
| Stabil bei RT | | |

| Zusammenfassung Beispiel 2: | | |
|---|--|--------------------------------|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| A Wasser (vollentsalzt) | 1 bis 50 | |
| B Diesel | 30 bis 93 | |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 3 bis 18,0 | |
| D AOT | 1 bis 8,0 | |
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,06 bis 1,3 | |
| Stabil bei RT, teilweise Temper | aturinvariant | |

Beispiel 3: Zusammensetzung von Mikroemulsionen bestehend aus Wasser, Diesel, Lutensol TO5, Ölsäure, Dodecylamin und Ammoniumcarbonat

| K-4: | | |
|---|--|---------------------------------|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung : |
| A Wasser (vollentsalzt) | 5 bis 15 | 9,22 |
| B Diesel | 80 bis 92 | 86,4 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 2,2 bis 5,5 | 3,0 |

| D Ölsäure Dodecvlamin | 0,45 bis 1,1 0,3 bis 0.8 | 0,6 0,4 | |
|---|-----------------------------|------------|--|
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,15 bis 0,6 | 0,38 | |
| Stabil bei RT | | | |

| K-5: | | |
|---|--|--------------------------------|
| Komponenten: | Antelle an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| A Wasser (vollentsalzt) | 14 bis 24 | 18,43 |
| B Diesel | 70 bis 82 | 76,8 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 2,2 bis 5,0 | 3,0 |
| D Ölsäure | 0,45 bis 1,2 | 0,6 |
| Dodecylamin | 0,3 bis 1,0 | 0,4 |
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,4 bis 1,2 | 0,77 |
| Stabil bei RT | | |

| K-6: | | |
|---|--|--------------------------------|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| A Wasser (vollentsalzt) | 5 bis 15 | 9,02 |
| B Diesel | 79 bis 91 | 84,8 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 4,0 bis 7,2 | 4,8 |
| D Ölsäure | 0,6 bis 1,1 | 0,72 |
| Dodecylamin | 0,4 bis 0,8 | 0,48 |
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,15 bis 0,6 | 0,38 |
| Stabil bei 50°C | | |

| Zusammenfassung Bsp.3: | | |
|---|--|--------------------------------|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| A Wasser (vollentsalzt) | 5 bis 24 | |
| B Diesel | 70-92 | |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 2,2 bis 7,2 | |
| D Ölsäure Dodecylamin | 0,45 bis 1,2 0,3 bis 1 | |
| E (NH ₄) ₂ CO ₃ | 0,15 bis 1,2 | |
| Stabil bei RT oder 50°C | | |

<u>Beispiel 4: Zusammensetzung von Mikroemulsionen bestehend aus Wasser</u> (optional + Ethanol), Diesel, Lutensol XL 80, Sorbitanmonooleat

Lutensol XL® 80 ist ein Dekanolalkoxylat mit ca. 8 Ethylenoxideinheiten und basiert auf einem C10-Guerbet-Alkohol.

| K-7: | | |
|--|-----------|-----------------------------------|
| Komponenten : Anteile an Gesamtmlschung (bezogen auf Gewic | | nlschung (bezogen auf Gewichts-%) |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung : |

| A | Wasser (vollentsalzt) | 45 bis 55 | 50,0 | \neg |
|----|---|-------------|------|--------|
| В | Diesel | 37 bis 47 | 42,0 | |
| С | Lutensol®XL 80 | 4,2 bis 6,0 | 4,8 | |
| | [C _{10(Verzweigt)} E ₈] Sorbitanmonooleat | 2,8 bis 4,0 | 3,2 | |
| D | | | | \neg |
| E | | | | |
| St | abil bei 55°C | | | \neg |

| | 8: | | |
|--------------|--|--|--------------------------------|
| Komponenten: | | Antelle an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| Α | Wasser (vollentsalzt) | 39 bis 49 | 44,0 |
| | Ethanol | 2,0 bis 2,6 | 2,3 |
| В | Diesel | 34 bis 44 | 38,7 |
| С | Lutensol®XL 80 [C _{10(Verzweigt)} E ₈] | 7,8 bis 10,5 | 9,0 |
| | Sorbitanmonooleat | 5,2 bis 7,0 | 6,0 |
| D | | | |
| E | | | |
| St | abil bei 55°C . | | |

| K-9: | | | |
|--|--------------------|--|--|
| Komponenten: | Antelle an Gesamtm | Antelle an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: | |
| A Wasser (vollentsaizt) | 39 bis 49 | 39,4 | |
| Ethanol | 6,4 bis 7,4 | 6,9 | |
| B Diesel | 34 bis 44 | 38,7 | |
| C Lutensol®XL 80 [C _{10(Verzweigt)} E ₈] | 6,0 bis 9,0 | 7,4 | |
| Sorbitanmonooleat | 6,0 bis 9,0 | 7,6 | |
| D | | | |
| E | | | |
| Stabil bel 55°C | | | |

| Zusammenfassung Bsp.4: | | |
|--|--|-----------------------------|
| Komponenten: | Antelle an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| _ | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: |
| A Wasser (vollentsalzt) | 39 bis 55 (+ EtOH: - 49) | |
| Ethanol | 2,0 bis 7.4 | |
| B Diesel | 34 bis 47 | |
| C Lutensol®XL 80 [C _{10(Verzweigt)} E ₈] | 4,2 bis 10,5 | |
| Sorbitanmonooleat | 2,8 bis 9.0 | |
| D | | |
| E | | |
| Stabil bei 55°C | | |

<u>Beispiel 5: Zusammensetzung von Mikroemulsionen bestehend aus Wasser, Dlesel, Lutensol TO5, AOT, NaCl (+ Harnstoff)</u>

| K-16: | | |
|---|--|---------------------------------|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung : |
| A Wasser (vollentsalzt) | 4 bis 12 | 8,62 |
| B Diesel | 70 bis 86 | 79,2 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 6,7 bis 12,0 | 8.0 |
| D Lutensit®A-BO [AOT]* | 3,3 bis 6,0* | 4,0* |
| E NaCl | 0,08 bis 0,30 | 0,18 |

Stabil bei RT / Temperaturinvariant (>0°C bis 95°C)

*) Lutensit[®]A-BO [AOT + 40 % Wasser] \Rightarrow Gewichtsanteile auf Wirksubstanz (AOT) bezogen, Wasser zu A addiert.

| K-19: | | |
|---|--|---------------------------------|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung : |
| A Wasser (vollentsalzt) | 45,0 bis 55,0 | 49,6 |
| B Diesel | 37,0 bis 47,0 | 41,9 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 3,5 bis 7,8 | 3,9 |
| D AOT | 3,5 bis 8,2 | 4,1 |
| E NaCl | 0,15 bis 1,25 | 0,5 |

| K-18: | | |
|---|--|---------------------------------|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung : |
| A Wasser (vollentsalzt) | 6,0 bis 10,0 | 8,31 |
| B Diesel | 75 bis 85 | 78,4 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 8,0 bis 12,0 | 8,6 |
| D Lutensit®A-BO [AOT]* | 4,0 bis 6,0* | 4,3* |
| E NaCl | 0,15 bis 0,25 | 0,22 |
| Harnstoff | 0,12 bis 0,20 | 0,17 |

Stabil bei RT / Temperaturinvariant (>0°C bis 95°C)

Beispiel 6: Zusammensetzung von Mikroemulsionen bestehend aus Wasser, Diesel, Lutensol TO5, AOT, Ammoniumacetat

Lutensol ® TO6 ist ein C13-Oxoalkohol + 6 Ethylenoxideinheiten.

| K-17: | |
|--------------|--|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) |
| | |

^{*)} Lutensit®A-BO [AOT + 40 % Wasser] ⇒ Gewichtsanteile auf Wirksubstanz (AOT) bezogen, Wasser zu A addiert.

| | Bereich: | Bevorzugte Zusammensetzung: |
|---|---------------|--------------------------------|
| A Wasser (vollentsalzt) | 4 bis 12,5 | 8,51 |
| B Diesel | 68 bis 86 | 78,4 |
| C Lutensol®TO5 [C _{12/14} E ₅] | 6,7 bis 12,0 | 8,6 |
| D Lutensit®A-BO [AOT]* | 3,3 bis 6,0* | 4,3* |
| E (NH ₃)Acetat | 0,09 bis 0,40 | 0,19 |

Stabil bei RT / Temperaturinvariant (>0°C bis 95°C)

Beispiel 7: Zusammensetzung von Mikroemulsionen bestehend aus Wasser, Diesel, Lutensol TO6, Ammoniumoleat, Ammoniumacetat

| K-3: | · · · · · · · · · · · · · · · · · · · | | |
|---|--|--------------------------------|--|
| Komponenten: | Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | | |
| | Bereich : | Bevorzugte Zusammensetzung: | |
| A Wasser (vollentsalzt) | 40 bis 60 | 47,53 | |
| B Diesel | 40 bis 60 | 48,5 | |
| C Lutensol®TO6 [C _{12/14} E ₆] | 1,5 bis 2,5 | 1,5 | |
| D Ammoniumoleat | 1,0 bis 2,5 | 1,5 | |
| E (NH ₄)Acetat | 0,6 bis 1,6 | 0.97 | |
| Stabil bei RT | | | |

Beispiel 8: Zusammensetzung von Mikroemulsionen bestehend aus Wasser, Diesel, Lutensol TO5 und TO3

Lutensol ® TO3 ist ein C13-Oxoalkohol + 3 Ethylenoxideinheiten

| Anteile an Gesamtmischung (bezogen auf Gewichts-%) | | |
|--|------------------------------|--|
| | | |
| 40 bis 52 | 46,0 | |
| 40 bis 52 | 46,0 | |
| 3,0 bls 8,0 3,0 bls 8,0 | 4,0 4,0 | |
| | | |
| | | |
| | Bereich: 40 bis 52 40 bis 52 | |

Beispiel 9: Messungen an Motorenprüfständen

<u>A) Prüfstand I:</u> Die ersten Verbrennungsmessungen wurden an einem Motorenprüfstand der Universität Duisburg durchgeführt. Dabei wurde ein

^{*)} Lutensit®A-BO [AOT + 40 % Wasser] ⇒ Gewichtsantelle auf Wirksubstanz (AOT) bezogen, Wasser zu A addiert.

Hatzmotor (Diesel) verwendet. Gemessen wurde bei einer konstanten Umdrehungszahl von 1500 min⁻¹. Über eine Bremse wurde die Last und damit die Leistung eingestellt. Es wurde bei zwei Lasten, bei 14,0 Nm (2,20 kWh) sowie bei 9,6 Nm (1,51 kWh) gemessen. Neben der Mikroemulsion wurde zum direkten Vergleich ein Referenzkraftstoff (Diesel) verbrannt. Über eine Kraftstoffwaage wurde der Verbrauch ermittelt. Neben der Abgastemperatur wurden die Schadstoffe NO_x , CO, HC und $Ru\beta$ sowie O_2 und CO_2 im Abgas gemessen. Für Ruß wurde zum einen die Boschzahl und zum anderen Partikelgrößenverteilung über einen Differentiellen Mobilitätsanalysator bestimmt.

Verwendet wurde die Komponentenmischung K-1.

B) Prüfstand II: Weitere Verbrennungsexperimente wurden an einem Motorenprüfstand von I.S.P. in Salzbergen durchgeführt. Hier wurde ein VW TDI - Motor (Turbodiesel) eingesetzt. Als Referenzkraftstoff wurde hier ein Normdiesel verwendet. Der Kraftstoffverbrauch wurde in Anlehnung an den MVEG – Zyklus (EU-Richtlinie 93/116/EG) über eine Kraftstoffwaage ermittelt. Daneben wurden analog zum Prüfstand I eine Teillaststufe (N = 2500 min⁻¹ / Md = 75 Nm) sowie zwei Volllaststufen (N = 1900 min⁻¹ und N = 4000 min⁻¹) angefahren, um Abgastemperaturen und die Schadstoffe Ruß (Rauchwerte) und NO_x sowie bei den Volllaststufen die maximale Leistung zu messen. Bei der Teillaststufe wurde ebenfalls der Kraftstoffverbrauch ermittelt.

Bei diesen Messungen wurde der Wasseranteil von 0 bis 8,7 % sowie von 9 bis 27 % variiert. Verwendet wurden die folgenden Komponentenmischungen (abgeleiten von K-12 und K-10):

(A) war in allen Mischungen Wasser, (B) war in allen verwendeten Mischungen Diesel, (C) in allen verwendeten Mischungen Lutensol TO5, (E) in allen Mischungen Ammoniumcarbonat. (D) war entweder reines AOT oder Lutensit ® A-BO, wobei im letzten Fall zur Berechnung des AOT-Gehalts und Wassergehalts der Wassergehalt des Lutensit® A-BO herausgerechnet und zu (A) hinzugerechnet wurde.

| (A) in Gew% | (C/D)-Gehalt γ | (E)-Gehalt ε bezogen auf (A+E) | (D) | (D)-Gehalt δ bezogen auf (C+D) |
|-------------|----------------|--------------------------------------|-----|--------------------------------------|
| 9 | 0,1 | 0,055 | AOT | 0,3 |

| 18 | 0,1 | 0,040 | AOT | 0,3 |
|------|------|-------|-----------------|-------|
| 27 | 0,1 | 0,32 | AOT | 0,3 |
| 8,7 | 0,13 | 0,038 | Lutensit ® A-BO | 0,335 |
| 4,35 | 0,13 | 0 | Lutensit ® A-BO | 0,335 |
| 2,87 | 0,13 | 0 | Lutensit ® A-BO | 0,335 |
| 2,25 | 0,10 | 0 | Lutensit ® A-BO | 0,335 |

Beispiel 10: Ergebnisse der Messungen an Motorenprüfständen

Prüfstand I: Die Messergebnisse zeigt Fig. 3. Die ersten Verbrennungsmessungen zeigten schon deutliche Verbesserungen bei der Mikroemulsion gegenüber dem Referenzdiesel, obwohl es sich noch nicht um die am besten geeignete Mikroemulsion handelte. So nahm die Abgastemperatur im Vergleich zum Referenzdiesel um 50 K bei der kleineren und um 100 K bei der größeren Last ab. Der Kraftstoffverbrauch und der Wirkungsgrad, bezogen auf die brennbaren Anteile (ohne Wasser) waren nahezu gleich. Im Rahmen des Messfehlers wies die Mikroemulsion sogar einen leicht besseren Wirkungsgrad auf. Die Abgasemissionen wurden durch die Mikroemulsion im Vergleich zum Referenzdiesel reduziert. So wurden NO_x um bis zu 26 % und CO um bis zu 32 % gesenkt. Die Boschzahl (Rußpartikel) wurde um bis zu 37 % niedriger, wobei die messbaren Partikel kleiner wurden und deren Anzahl anstieg.

B) Prüfstand II: Die Messergebnisse zeigt Fig. 4. Die ersten Verbrennungsexperimente unter Variation des Wassergehaltes zeigten im Referenzdiesel Verbesserungen zum bei Verwendung Mikroemulsionen. Es wurde beobachtet, dass die Abgastemperatur linear mit dem Wasseranteil abnahm. Der Kraftstoffverbrauch und der Wirkungsgrad, bezogen auf die brennbaren Komponenten blieben hier wie bei Bsp. 10A gleich. Auch hier waren wie bei Bsp. 10A leichte Minderungen des Kraftstoffverbrauches innerhalb des Messfehlers zu erkennen. Messungen bei höheren Wassergehalten deuteten sogar auf eine Steigerung des Wirkungsgrades hin. Bei kleinen Wasseranteilen war keine Änderung der NO_x-Emission im Vergleich zum Referenzdiesel beobachtbar. Bei höheren Wasseranteilen wurde die NO_x-Emission dagegen um ca. 10 % gesenkt. Der messbare Ruß wurde schon bei kleinen Wasseranteilen drastisch, teilweise bis unter die Messgrenze reduziert. So wurde schon bei kleinen Wasserkonzentrationen ca. 85 % weniger Ruß gemessen.

Patentansprüche

- 1. Bikontinuierliche einphasige Mikroemulsion, bestehend mindestens aus einer wässrigen Komponente (A), einer hydrophoben Komponente (B) und einer amphiphilen Komponente (C/D), wobei die Mikroemulsion gleichzeitig eine kontinuierliche wässrige Phase und eine kontinuierliche hydrophobe Phase aufweist und die hydrophobe Komponente (B) einen oder mehrere als Kraft-, Treib- oder Brennstoff einsetzbare Stoffe enthält.
- 2. Mikroemulsion gemäß Anspruch 1, wobei die wässrige Komponente (A)
 - (i) ausgewählt ist aus Wasser und Alkohol-Wassergemischen und/oder
 - (ii) 10 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 80-100 Gew.-% Wasser enthält und/oder
 - (iii) zusätzliche Salze und Additive (E), ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkalihalogenide, Ammoniumhalogenide, Ammoniumsalze organischer Säuren und Harnstoffderivate, bevorzugt Ammoniumsalze organischer Säuren, ganz besonders bevorzugt Ammoniumcarbonat und Ammoniumacetat, enthält, wobei die Additive (E) in Konzentrationen von 0-4 Gew.-% bezogen auf die Gesamt-Mikroemulsion, vorzugsweise von 0,01-2,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,05-1,5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 0,05-1,2 Gew.-% vorliegen.
- 3. Mikroemulsion gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei die hydrophobe Komponente (B)
- (i) mindestens einen Kraftstoff auf Mineralölbasis, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Ottokraftstoff (Benzin und Super), Dieselkraftstoff, Schweröl, Kerosin, Petroleum und Heizöl, enthält, und/oder
- (ii) mindestens einen auf pflanzlichen Ölen oder deren Derivaten basierenden Kraft-, Heiz- oder Brennstoff, insbesondere ausgewählt aus Biodiesel, Rapsölmethylester (RME) und Bioöl, enthält.
- 4. Mikroemulsion nach Anspruch 3, wobei die hydrophobe Komponente (B) als eine Komponente Dieselkraftstoff enthält, bevorzugt
- (i) reines Diesel oder

(ii) eine Mischung aus einerseits Diesel, Benzin oder Superbenzin mit andererseits Bioöl und/oder Biodiesel in beliebigen Mischungsverhältnissen, ganz besonders bevorzugt reines Diesel oder eine Mischung aus Diesel und Biodiesel und/oder Bioöl.

2

- 5. Mikroemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
 - (i) die elektrisch leitfähig und/oder thermodynamisch stabil und/oder temperaturstabil ist, und/oder
 - (ii) wobei der Anteil der amphiphilen Komponente (C/D) 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew-%, besonders bevorzugt 1-8 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1-5 Gew.-% beträgt und/oder
 - (iii) wobei der Anteil der wässrigen Komponente (A) 0,5 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 55 Gew.-%, besonders bevorzugt 15 bis 45 Gew.-% beträgt und/oder
 - (iv) wobei der Anteil der hydrophoben Komponente (B) 4 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 45 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 45-90 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-% beträgt.
- 6. Mikroemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, worin die amphiphile Komponente (C/D) wenigstens ein nichtionisches Tensid (C) enthält, wobei das nichtionische Tensid vorzugsweise ausgewählt ist aus
- (i) linearen oder verzweigten Tensiden (C-1), insbesondere Polyethylenoxid- und Polypropylenoxidderivaten von organischen Alkoholen, organischen Phosphorsäureestern, Alkylphenol-Ethoxylaten, einfach oder mehrfach alkylierten Polyethylenglyceriden (PEG) und Polypropylenglykolen (PPG), bevorzugt Polyethylenoxidderivaten von organischen Alkoholen, besonders bevorzugt mit C-Kettenlängen von 10-20 C-Atomen und 4-10 Ethylenoxid-Einheiten, und/oder
- (ii) Tensiden mit einer Corestruktur (C-2), insbesondere Zuckertensiden, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend die Alkylglucoside (C_iG_j) , (Poly)alkylsorbitane (C_iS_j) , Alkylmaltoside (C_iM_j) , Alkyllaktoside und deren ethoxylierte und propoxylierte Derivate, ganz besonders bevorzugt Alkylsorbitane.
- 7. Mikroemulsion nach Anspruch 6, worin die amphiphile Komponente (C/D) zusätzlich wenigstens

- (i) ein ionisches Tensid (D), insbesondere ein schwefelfreies ionisches Tensid (D), bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe umfassend Alkylethanolamine, Alkyldiethanolamine, Alkylamine, Carbonsäuren, Alkylsulfate und Alkylsulfosuccinate und deren jeweilige Salze, besonders bevorzugt Alkylamine sowie Carbonsäuren und deren Salze, ganz besonders bevorzugt Fettsäuren und Alkylamine mit 12-20 C-Atomen, und/oder
- (ii) ein Cotensid (C-3), insbesondere ausgewählt aus aliphatischen Alkoholen, bevorzugt Fettalkoholen, und/oder
- (iii) einen Efficiency-Booster (C-4) ausgewählt aus amphiphilen Block-Copolymeren enthält.
- 8. Mikroemulsion gemäß Anspruch 6 oder 7, worin die amphiphile Komponente (C/D) neben einem linearen oder verzweigten Tensid (C-1) wenigstens
- (i) ein ionisches Tensid (D) und/oder
- (ii) ein Zuckertensid (C-2) und/oder
- (iii) einen Alkohol, bevorzugt einen mittel- oder langkettigen Alkohol, enthält; und
- (iv) der Anteil der Komponente (C) umfassend Komponenten aus den Gruppen (C-1), (C-2), (C-3) und (C-4) an der amphiphilen Komponente (C/D) 50 100 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 65-75 Gew.-% beträgt; und/oder
- (iv) der Anteil der Komponente (C-2) an der Gesamtmenge der Komponente (C) 0-85 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 55 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 35 bis 55 Gew.-% beträgt.
- 9. Mikroemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Komponente (A) Wasser oder ein Wasser-Ethanol-Gemisch ist, die Komponente (B) Diesel ist, die Komponente (C) mindestens einen polyethoxylierten langkettigen Alkohol umfasst, und wobei der Anteil von (C) an der Mikroemulsion 1 bis 10 Gew.-% beträgt.
- 10. Mikroemulsion nach Anspruch 9, wobei (A) Wasser, (C) ein polyethoxylierter C_{13} Oxoalkohol ($C_{12/14}E_5$), (E) Ammoniumcarbonat ist und bevorzugt

WO 2005/012466

- (i) (D) AOT ist und besonders bevorzugt folgende Anteile der Komponenten vorliegen: (A) 1 bis 50 Gew.-%, (B) 30 bis 93 Gew.-%, (C) 3-18 Gew.-%, (D) 1 bis 8 Gew.-% und (E) 0,06-1,3 Gew.-%, und/oder
- (ii) (D) eine Mischung aus Ölsäure und Dodecylamin ist und besonders bevorzugt folgende Anteile der Komponenten vorliegen: (A) 5-25 Gew.-%, (B) 79-91 Gew.-%, (C) 2,2-7,2 Gew.-%, (D) 0,45-1,2 Gew.-% Ölsäure, 0,3-1 Gew.-% Dodecylamin, (E) 0,15-1,2 Gew.-%,
- 11. Mikroemulsion nach Anspruch 9, wobei (C) ein polyethoxyliertes Dekanol ($C_{10}E_8$) in Kombination mit Sorbitanmonooleat ist und bevorzugt
 - (i) folgende Anteile der Komponenten vorliegen: (A) 39-55 Gew.-%, (B) 34-47 Gew.-%, (C) C₁₀E₈ 4,2-10,5 Gew.-% und Sorbitanmonooleat 2,8-9 Gew.-%, und/oder
 - (ii) (A) Ethanol enthält, und der Ethanolanteil an der Mikroemulsion besonders bevorzugt 2,0-7,4 Gew.-% beträgt.
- 12. Mikroemulsion nach Anspruch 9, wobei (A) Wasser, (C) ein polyethoxylierter C_{13} Oxoalkohol ($C_{12/14}E_5$), (D) AOT ist und bevorzugt
 - (i) (E) Natriumchlorid ist und besonders bevorzugt folgende Anteile der Komponenten vorliegen: (A) 4 bis 55 Gew.-%, (B) 37 bis 86 Gew.-%, (C) 3,5-12 Gew.-%, (D) 3,3 bis 8,2 Gew.-% und (E) 0,08-0,3 Gew.-%, und/oder
 - (ii) (E) Natriumchlorid und Harnstoff ist und besonders bevorzugt folgende Anteile der Komponenten vorliegen: (A) 6-10 Gew.-%, (B) 75-85 Gew.-%, (C) 8-12 Gew.-%, (D) 4-6 Gew.-%, (E) 0,15-0,25 Gew.-% NaCl, 0,12-0,20 Gew.-% Harnstoff, und/oder
 - (iii) (E) Ammoniumacetat ist und besonders bevorzugt folgende Anteile der Komponenten vorliegen: (A) 4-12,5 Gew.-%, (B) 68-86 Gew.-%, (C) 6,7-12,0 Gew.-%, (D) 3,3-6,0 Gew.-%, (E) 0,09-0,4 Gew.-%.
- 13. Mikroemulsion nach Anspruch 9, wobei (A) Wasser, (C) ein polyethoxylierter C_{13} Oxoalkohol ($C_{12/14}E_6$), (D) Ammoniumoleat und (E) Ammoniumacetat ist und

bevorzugt folgende Anteile der Komponenten vorliegen: (A) 40 bis 60 Gew.-%, (B) 40 bis 60 Gew.-%, (C) 1,5-2,5 Gew.-%, (D) 1,5 bis 2,5 Gew.-% und (E) 0,6-1,6 Gew.-%.

- 14. Mikroemulsion nach Anspruch 9, wobei (A) Wasser, (C) ein polyethoxylierter C_{13} Oxoalkohol ($C_{12/14}E_5$) und ein weiterer polyethoxylierter Alkohol, bevorzugt ein polyethoxylierter C_{13} Oxoalkohol ($C_{12/14}E_3$) ist, und bevorzugt folgende Anteile der Komponenten vorliegen: (A) 40 bis 52 Gew.-%, (B) 40 bis 52 Gew.-%, (C) 3,0-8,0 Gew.-% je Einzelkomponente.
- 15. Mikroemulsion nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, die ein Kraft- oder Brennstoff ist.
- 16. Verwendung der Mikroemulsion wie in Ansprüchen 1 bis 14 definiert,
- (i) als Kraftstoff in Verbrennungskraftmaschinen, bevorzugt in Hubkolbenmotoren, Drehkolbenmotoren und Turbinenmotoren; und/oder
- (ii) als Kraftstoff in Schubtriebwerken, bevorzugt in Strahltriebwerken, Turbinenstrahltriebwerken und Raketentriebwerken; und/oder
- (iii) als Brennstoff in Feuerungsanlagen, bevorzugt in Heizungsanlagen und Dampferzeugungsanlagen; und/oder
- (iv) in Zündverfahren; und/oder
- (v) in Sprengstoffen.
- 17. Verfahren zur Bestimmung und Optimierung von Mikroemulsionen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, umfassend die Schritte
- (i) Bestimmung der Temperaturvarianz und Einstellung der Temperaturinvarianz der einphasigen Mikroemulsion durch Einstellen des Gehalts an amphiphiler Komponente (C/D), und
- (ii) Einstellung des Wasser-Öl-Verhältnisses im Bereich Volumenverhältnis Öl zu Wasser-plus-Öl 4-99 Vol.-%, bevorzugt 4-96 Vol.-% der hydrophoben Komponente (B).

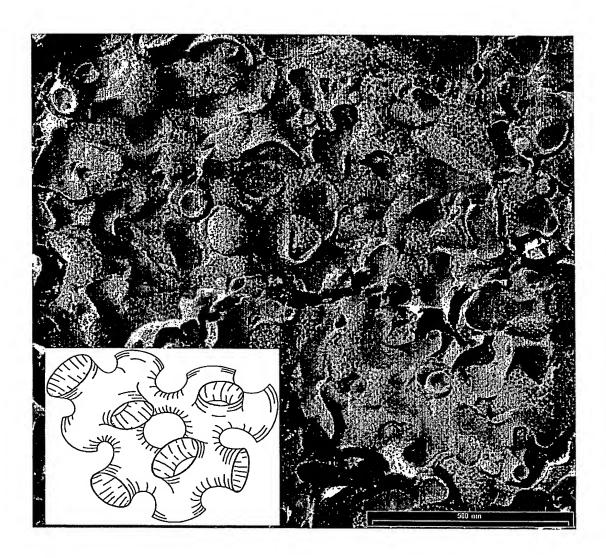


Fig.1

WO 2005/012466 PCT/EP2004/051665

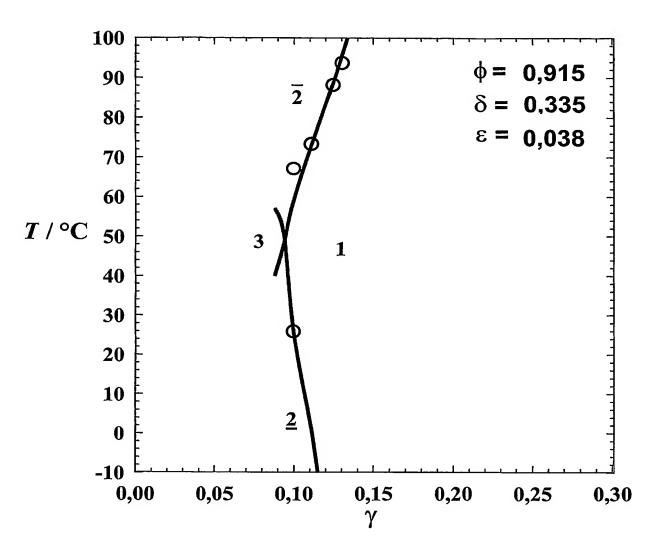


Fig.2

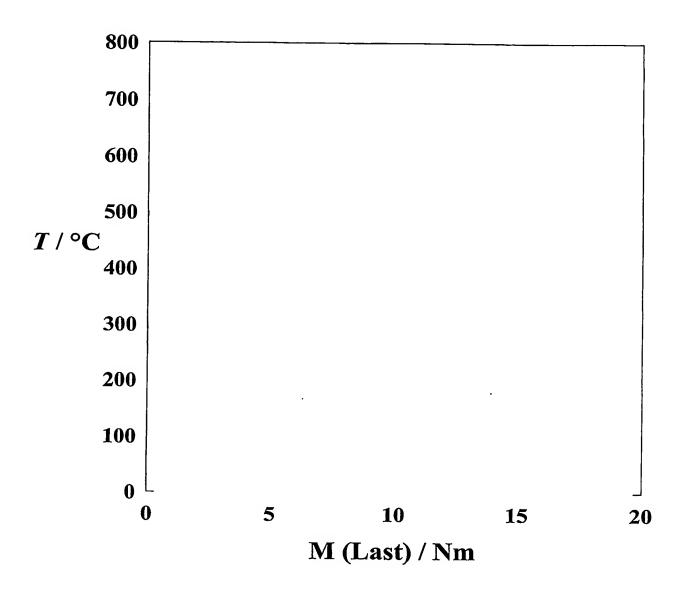


Fig.3 a

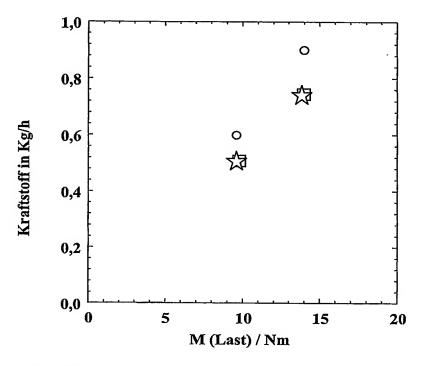


Fig.3 b

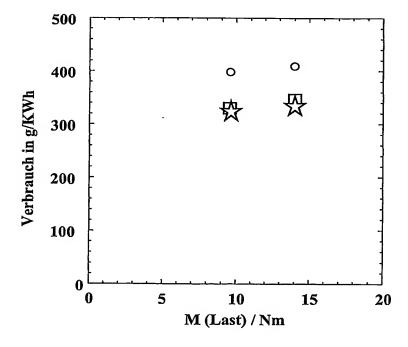


Fig.3 c

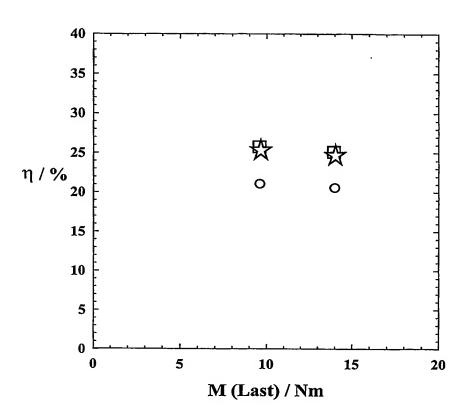


Fig.3 d

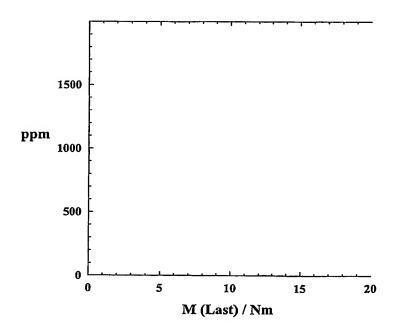


Fig.3 e

WO 2005/012466 PCT/EP2004/051665

-6/8-

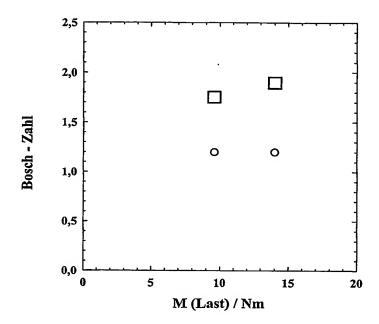


Fig.3 f

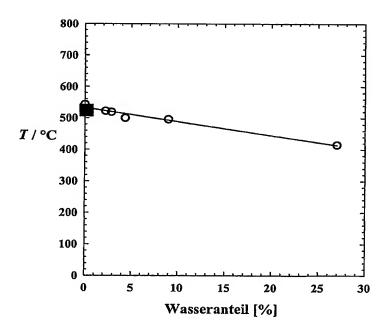


Fig.4 a

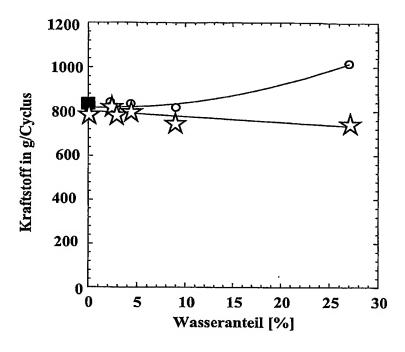


Fig.4 b

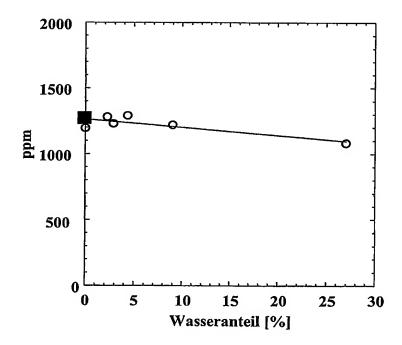


Fig.4 c

WO 2005/012466 PCT/EP2004/051665

-8/8-

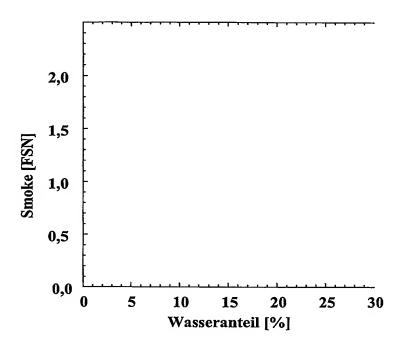


Fig.4 d

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP2004/051665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C10L1/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C10L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No |
|------------|--|----------------------|
| Ρ,Χ | WO 03/065479 A (EXXONMOBIL RES & ENG CO) 7 August 2003 (2003-08-07) paragraphs '0018! - '0021!, '0026!, '0027!; claims | 1-9, 14-16 |
| X | JAKOBS B ET AL: "EFFICIENCY BOOSTING WITH AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMERS - A NEW APPROACH TO MICROEMULSION FORMULATION" TENSIDE, SURFACTANTS, DETERGENTS, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, vol. 37, no. 6, 2000, pages 357-364, XP000976865 ISSN: 0932-3414 the whole document | 1,2,5-8, 17 |
| P,X | WO 03/064565 A (EXXONMOBIL RES & ENG CO) 7 August 2003 (2003-08-07) paragraphs '0015! - '0021!; claims | 1-5,15, 16 |

| 'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention. 'X' document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone. 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. '&' document member of the same patent family |
|---|
| Date of mailing of the international search report |
| 26/01/2005 |
| Authorized officer Bertin-van Bommel, S |
| |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/051665

| | | PC1/EP2004/051005 |
|------------|---|----------------------|
| | ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | Relevant to claim No |
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Helevant to Claim No |
| X | ENDO H ET AL: "Amphiphilic block copolymers as efficiency boosters in microemulsions: a SANS investigation of the role of polymers" APPLIED PHYSICS A (MATERIALS SCIENCE PROCESSING) SPRINGER-VERLAG GERMANY, vol. A74, 2002, pages S392-S395, XP002310524 ISSN: 0947-8396 the whole document | 1,2,5-8, 17 |
| X | ENDO H ET AL: "Membrane decoration by amphiphilic block copolymers in bicontinuous microemulsions" PHYSICAL REVIEW LETTERS APS USA, vol. 85, no. 1, 3 July 2000 (2000-07-03), pages 102-105, XP002310525 ISSN: 0031-9007 the whole document | 1,2,5-8, 17 |
| A | J.R. KANICKY ET AL.: "CHAPTER 11 Surface Chemistry in the Petroleum Industry" 'Online! 2001, JOHN WILEY & SONS, LTD, HANDBOOK OF APPLIED SURFACE AND COLLOID CHEMISTRY, XP002310526 page 251 - page 267 | 1-17 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2004/051665

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|---------------------|----------------------------------|--|--|
| WO 03065479 | Α | 07-08-2003 | US CA EP WO | 2003170512 A1 2471440 A1 1483800 A2 03065479 A2 | 11-09-2003 07-08-2003 08-12-2004 07-08-2003 |
| WO 03064565 | A | 07-08-2003 | US BR CA EP WO US | 2003165722 A1 0306659 A 2471576 A1 1485319 A2 03064565 A2 2004180245 A1 | 04-09-2003 05-10-2004 07-08-2003 15-12-2004 07-08-2003 16-09-2004 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/051665

a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C10L1/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprufstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7

Recherchierte aber nicht zum Mindestprufstoff gehorende Veroffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evti verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

| C. | ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |
|----|--------------------------------------|
| | |

| Kategone® | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr Anspruch Nr |
|-----------|--|------------------|
| Ρ,Χ | WO 03/065479 A (EXXONMOBIL RES & ENG CO) 7. August 2003 (2003-08-07) Absātze '0018! - '0021!, '0026!, '0027!; Ansprüche | 1-9, 14-16 |
| X | JAKOBS B ET AL: "EFFICIENCY BOOSTING WITH AMPHIPHILIC BLOCK COPOLYMERS - A NEW APPROACH TO MICROEMULSION FORMULATION" TENSIDE, SURFACTANTS, DETERGENTS, CARL HANSER VERLAG. MUNCHEN, DE, Bd. 37, Nr. 6, 2000, Seiten 357-364, XP000976865 ISSN: 0932-3414 das ganze Dokument | 1,2,5-8, 17 |
| P,X | WO 03/064565 A (EXXONMOBIL RES & ENG CO) 7. August 2003 (2003-08-07) Absätze '0015! - '0021!; Ansprüche | 1-5,15, 16 |

| X | Weitere Veroffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen |
|---|---|
| | |

Siehe Anhang Patentfamilie

- Besondere Kategorien von angegebenen Veroffentlichungen
- 'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" alteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veroffentlicht worden ist
- *L* Veroffentlichung, die geeignet ist, einen Phoritatsanspruch zweifelhaft er-scheinen zu lassen, oder durch die das Veroffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veroffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgefuhrt)
- *O* Veroffentlichung, die sich auf eine mundliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veroffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Pnorifatsdatum veroffentlicht worden ist
- "T" Spatere Veroffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Pnoritatsdatum veroffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verstandnis des der Erindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veroffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veroffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tatigkeit berühend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. Januar 2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehorde Europäisches Patentamt, P.B 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo ni, Fax (+31-70) 340-3016

26/01/2005 Bevollmachtigter Bediensteter

Bertin-van Bommel, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/051665

| 0 (5-4-4) | rung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | 004/051005 |
|-----------|---|-------------------|
| Kategone° | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr Anspruch Nr. |
| X | ENDO H ET AL: "Amphiphilic block copolymers as efficiency boosters in microemulsions: a SANS investigation of the role of polymers" APPLIED PHYSICS A (MATERIALS SCIENCE PROCESSING) SPRINGER-VERLAG GERMANY, Bd. A74, 2002, Seiten S392-S395, XP002310524 ISSN: 0947-8396 das ganze Dokument | 1,2,5-8, |
| X | ENDO H ET AL: "Membrane decoration by amphiphilic block copolymers in bicontinuous microemulsions" PHYSICAL REVIEW LETTERS APS USA, Bd. 85, Nr. 1, 3. Juli 2000 (2000-07-03), Seiten 102-105, XP002310525 ISSN: 0031-9007 das ganze Dokument | 1,2,5-8, 17 |
| A | J.R. KANICKY ET AL.: "CHAPTER 11 Surface Chemistry in the Petroleum Industry" 'Online! 2001, JOHN WILEY & SONS, LTD, HANDBOOK OF APPLIED SURFACE AND COLLOID CHEMISTRY, XP002310526 Seite 251 - Seite 267 | 1-17 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veroffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/051665

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokumei | nt | Datum der Veroffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichu | ng |
|---|----|-------------------------------|----------------------------------|---|---|--------------------------|
| WO 03065479 | A | 07-08-2003 | US CA EP WO | 2003170512 A 2471440 A 1483800 A 03065479 A | 07-08-2 08-12-2 | 003 004 |
| WO 03064565 | A | 07-08-2003 | US BR CA EP WO US | 2003165722 A 0306659 A 2471576 A 1485319 A 03064565 A 2004180245 A | 05-10-2 07-08-2 12 15-12-2 07-08-2 | 004 003 004 003 |